

Οι υδατάνθρακες είναι σημαντικά καύσιμα μόρια, αλλά παίζουν και πολλούς άλλους βιοχημικούς ρόλους, συμπεριλαμβανομένης της προστασίας ενάντια σε δυνάμεις με υψηλή κρούση. Ο χόνδρος του ποδιού ενός δρομέα το προστατεύει από την κρούση που προκύπτει από το κάθε βήμα. Ένα βασικό συστατικό του χόνδρου είναι μόρια που ονομάζονται γλυκοζαμινογλυκάνες, μεγάλα πολυμερή αποτελούμενα από πολλές επαναλήψεις διμερών όπως το ζευγάρι που φαίνεται δεξιά. [Ακτινογραφία χωρίς τίτλο/Nick Veasey/Getty Images.]

**Υδατάνθρακες** βιολογικά μόρια με την μεγαλύτερη αναλογία στην φύση

Ποιοι είναι οι βασικοί ρόλοι των υδατανθράκων;

1. Αποθήκες ενέργειας (άμυλο, γλυκογόνο), καύσιμα και μεταβολικά ενδιάμεσα
2. Δομικά συστατικά κυττάρου ριβόζη (RNA) και δεοξυριβόζη (DNA)
3. Δομικά συστατικά οργανισμών: βακτήρια και φυτά (κυτταρίνη), χιτίνη στα ζώα
4. Σε συνδυασμό με πρωτεΐνες και λιπίδια συμμετέχουν στις αλληλεπιδράσεις των κυττάρων μεταξύ τους και με το περιβάλλον.

Η **γλυκωμική** μελέτη του γλυκώματος όπως γονιδιωματική, πρωτεωμική

Ο οργανισμός τροφίμων και γεωργίας και ο Παγκόσμιος οργανισμός υγείας από κοινού συστήνουν διεθνώς το 55-75% τις συνολικής ενέργειας της διατροφής να είναι υδατάνθρακες

# Υδατάνθρακες

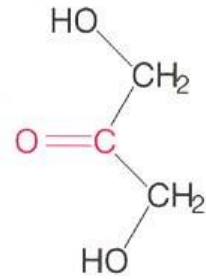
Αποτελούνται από C, H  
Γενικός τύπος :  $(\text{CH}_2\text{O})_n$   
Όλοι έχουν C=O και -OH

## C και H<sub>2</sub>O

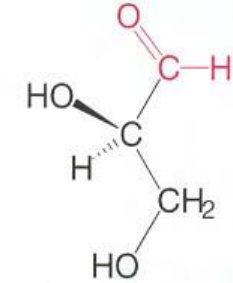
Χρειάζονται για την δημιουργία τους  
(και τα δυο σε πληθώρα στην γη)

Ταξινομούνται ανάλογα με

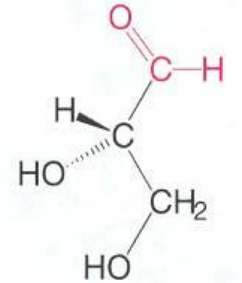
- 1- μέγεθος αλυσίδας ατόμων του C
- 2- αριθμός των σακχάρων
- 3- τη θέση του C=O
- 4- τη στερεοχημεία



Διυδροξυακετόνη  
(κετόζη)



D-Γλυκεραλδεΐδη  
(αλδόζη)



L-Γλυκεραλδεΐδη  
(αλδόζη)

Είναι μακρομόρια που αποτελούνται από αλυσίδες πολλών απλών μονάδων μονοσακχαριτών= **αλδεΐδες ή κετόνες** με 2 ή περισσότερες OH-ομάδες -  $(\text{C}-\text{H}_2\text{O})_n$ .

## Είδη Υδατανθράκων

Ταξινομούνται με βάση τον αριθμό των σακχάρων στην αλυσίδα

Μονοσακχαρίτες

μια μονάδα σακχάρου

Δισακχαρίτες

δύο μονάδες σακχάρου

Τρισακχαρίτες

τρεις μονάδες σακχάρου

Ολιγοσακχαρίτες

περισσότερες από  
3 μονάδες σακχάρου

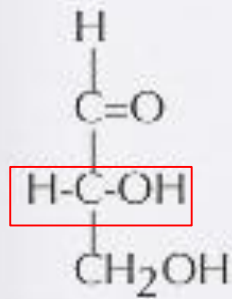
Πολυσακχαρίτες

περισσότερες από  
10 μονάδες σακχάρου

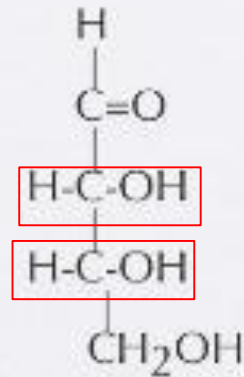
## Κατηγοριοποίηση Μονοσακχαριτών

Αριθμός ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα

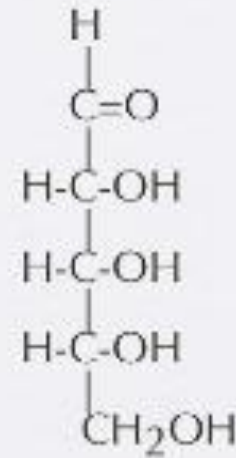
Οι υδατάνθρακες περιέχουν **ασύμμετρα άτομα άνθρακα** (τα τέσσερα σθένη του είναι κορεσμένα με διαφορετικά άτομα ή ομάδες ατόμων)



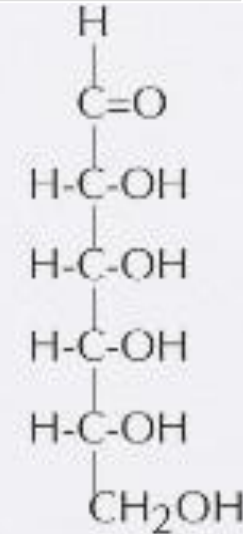
τριόζη



τετρόζη

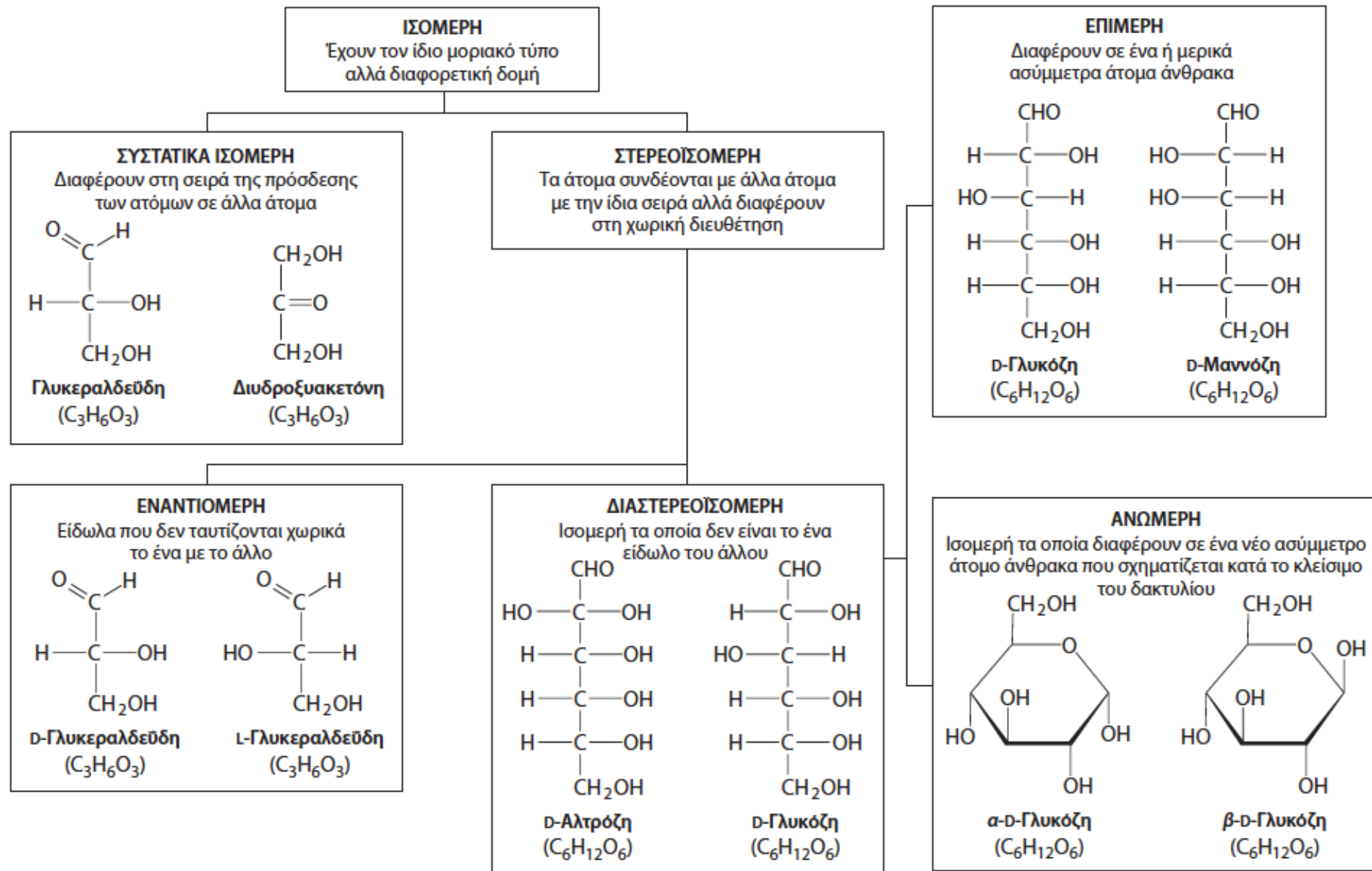


πεντόζη



εξόζη

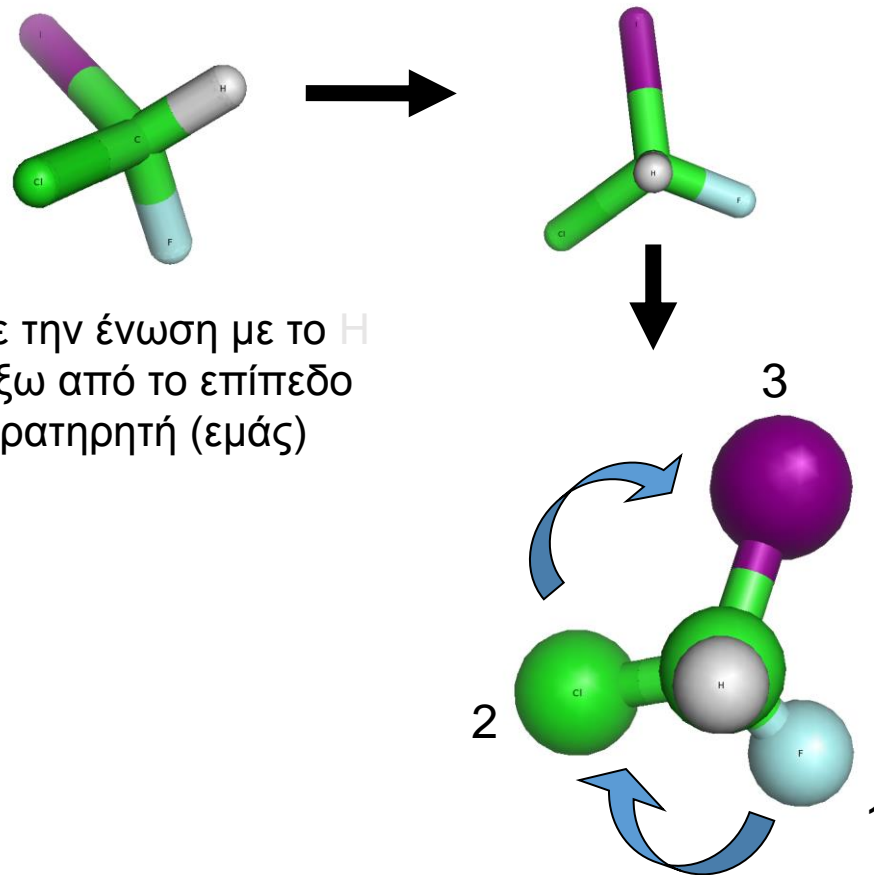
Μπορεί να είναι είτε σάκχαρο αλδόζης (-CH=O) ή κετόζης (-CO-)



**ΕΙΚΟΝΑ 11.1** Ισομερείς μορφές υδατανθράκων.

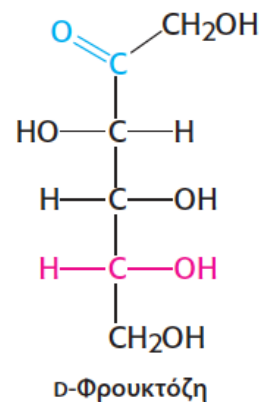
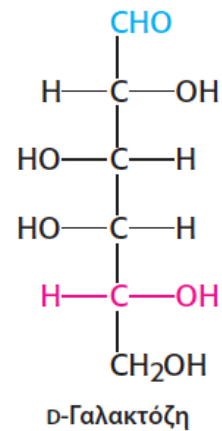
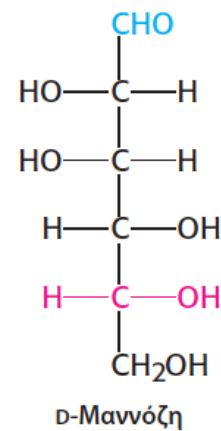
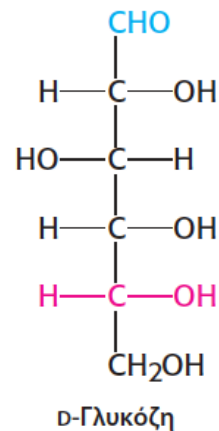
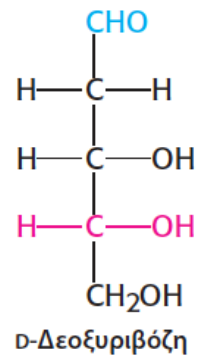
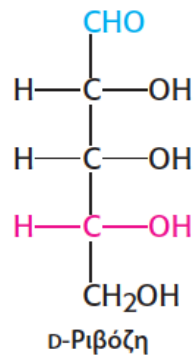
## Στερεοχημεία

Στερεοχημεία είναι μία υποκατηγορία της [χημείας](#), περιλαμβάνει τη μελέτη της διεύθεσης των [ατόμων](#) στον χώρο μέσα στα [μόρια](#). Ατόμων C με χειρικό κέντρο



Δεξιόστροφο (R)

Δεξιόστροφα (L ή R για recto) ή  
Αριστερόστροφα (D ή S για sinister).

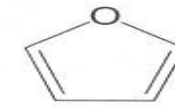


## Πιο κοινά σάκχαρα:

- D-ριβόζη και δεοξυριβόζη (RNA/DNA)
- D-γλυκόζη
- D-μαννόζη
- D-γαλακτόζη
- D-φρουκτόζη

**ΕΙΚΟΝΑ 11.2 Κοινά μονοσακχαρίτες.** Οι αλδόζες περιέχουν μια αλδεϋδική ομάδα (απεικονίζεται με μπλε), ενώ οι κετόζες, όπως η φρουκτόζη, περιέχουν μια κετονική ομάδα (απεικονίζεται επίσης με μπλε). Το πιο απομακρυσμένο ασύμμετρο άτομο άνθρακα από την αλδεϋδική ή την κετονική ομάδα (με πράσινο) χαρακτηρίζει τις δομές στη διαμόρφωση D.



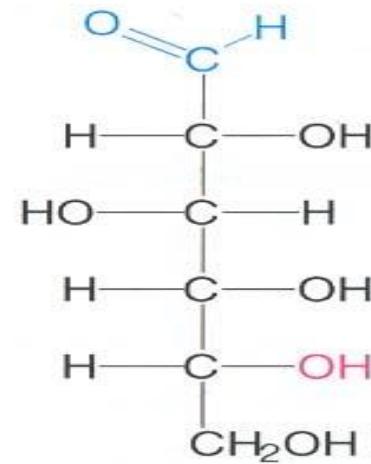


Φουράνιο

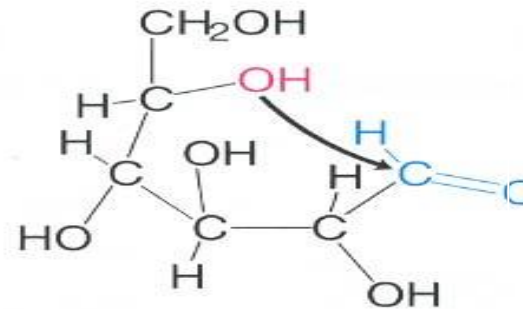


Πυράνιο

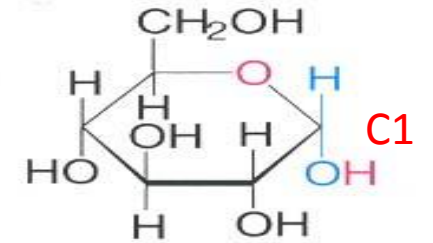
Έτσι, για τη γλυκόζη γίνεται...



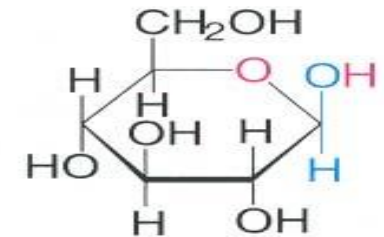
=



Δημιουργείται  
ασύμμετρος  
Άνθρακας C1



α-D-Γλυκοπυρανόζη



β-D-Γλυκοπυρανόζη

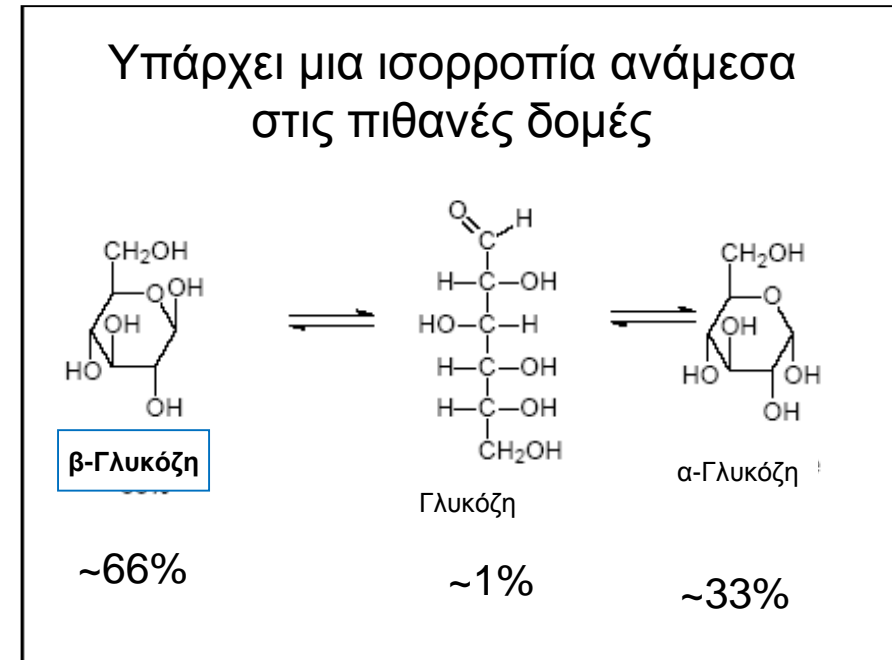
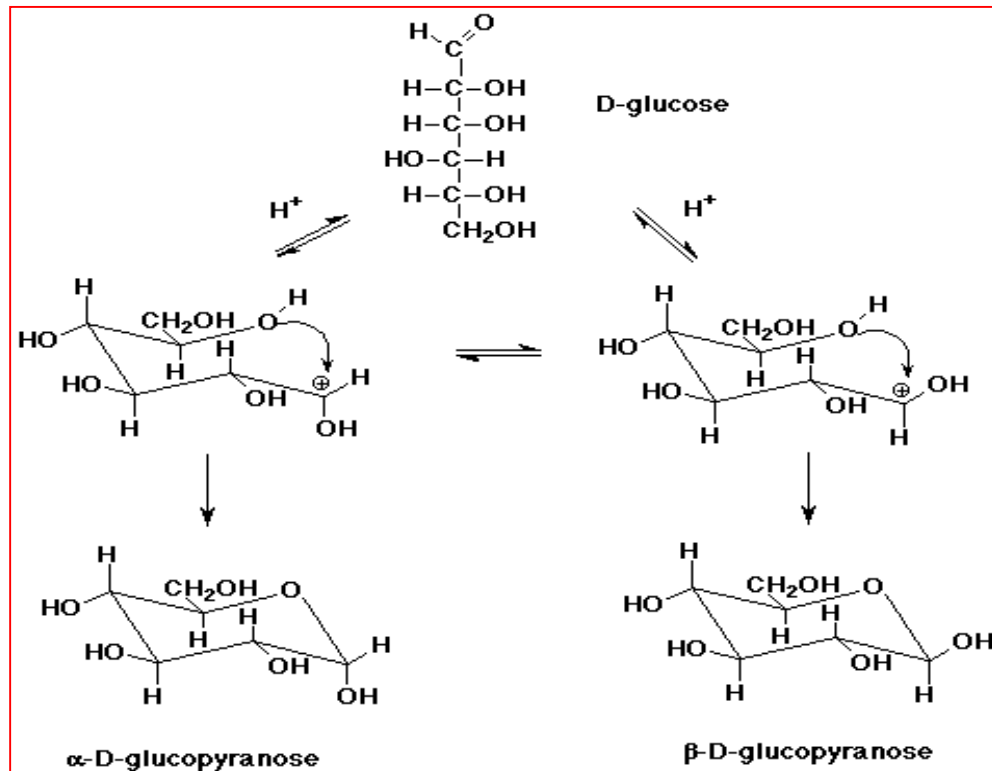
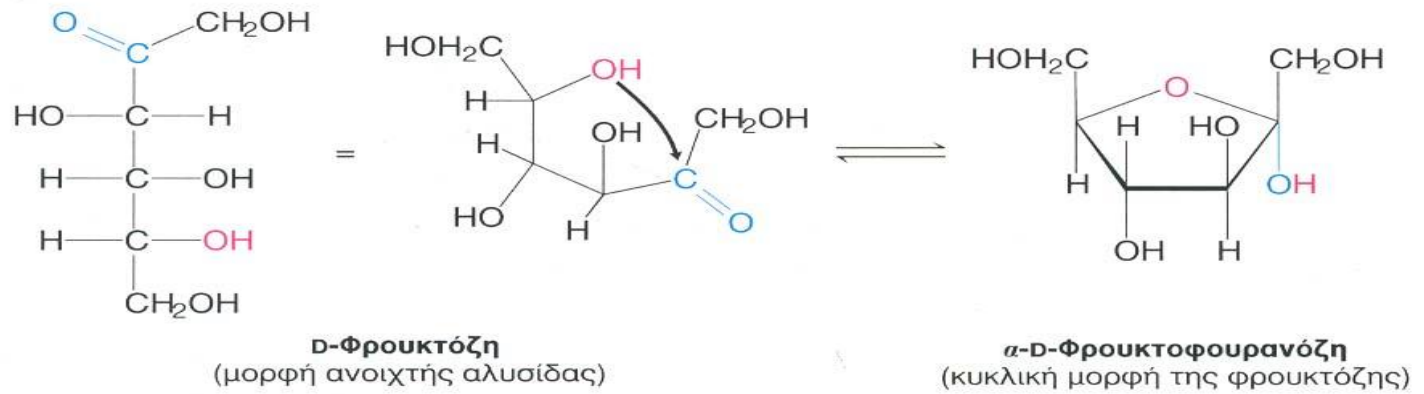
α-D-Γλυκόζη  
(μορφή ανοιχτής αλυσίδας)

Η αντίδραση  $-\text{C}=\text{O}$  με  $-\text{OH}$  δημιουργεί ημιακετάλη και ένα πρόσθετο ασύμμετρο κέντρο, γιατί το  $-\text{OH}$  μπορεί να προστεθεί (α) κάτω ή (β) πάνω από το επίπεδο του δακτυλίου. α σημαίνει ότι το  $-\text{OH}$  του C1 βρίσκεται στην αντιθετη πλευρά του δακτυλίου σε σχέση με τον C6

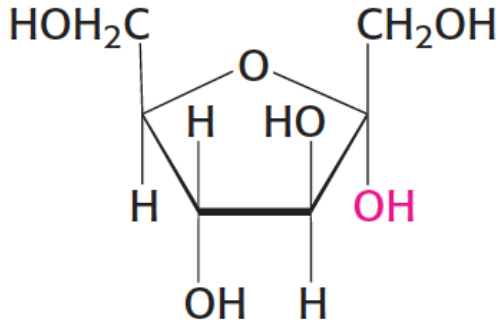
# Προβολές κατά Haworth

και για τη φρουκτόζη...

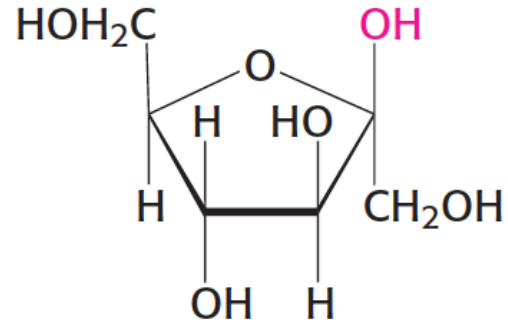
- ❑ Σε αυτού του τύπου τις προβολές τα άτομα του άνθρακα του δακτυλίου δεν γράφονται.
- ❑ Το κατά προσέγγιση επίπεδο του δακτυλίου είναι κάθετο της σελίδας.
- ❑ Η έντονη γραμμή συμβολίζει το τμήμα του δακτυλίου προς το μέρος του αναγνώστη



# Η φρουκτόζη σχηματίζει μορφές πυρανόζης και φουρανόζης.

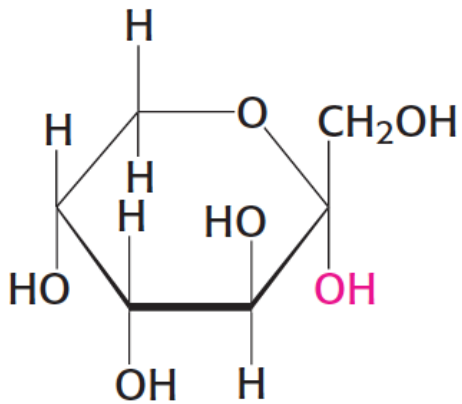


$\alpha$ -D-Φρουκτοφουρανόζη

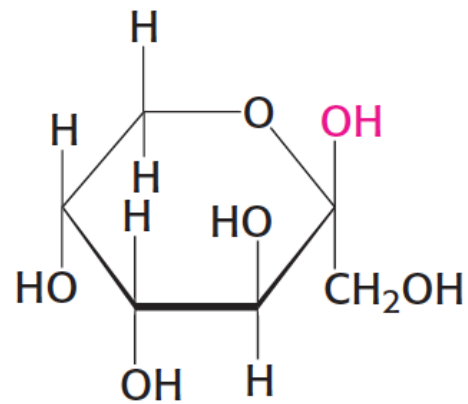


$\beta$ -D-Φρουκτοφουρανόζη

**Μορφή φουρανόζης:** κυριότερη μορφή για τα παράγωγα της



$\alpha$ -D-Φρουκτοπυρανόζη



$\beta$ -D-Φρουκτοπυρανόζη

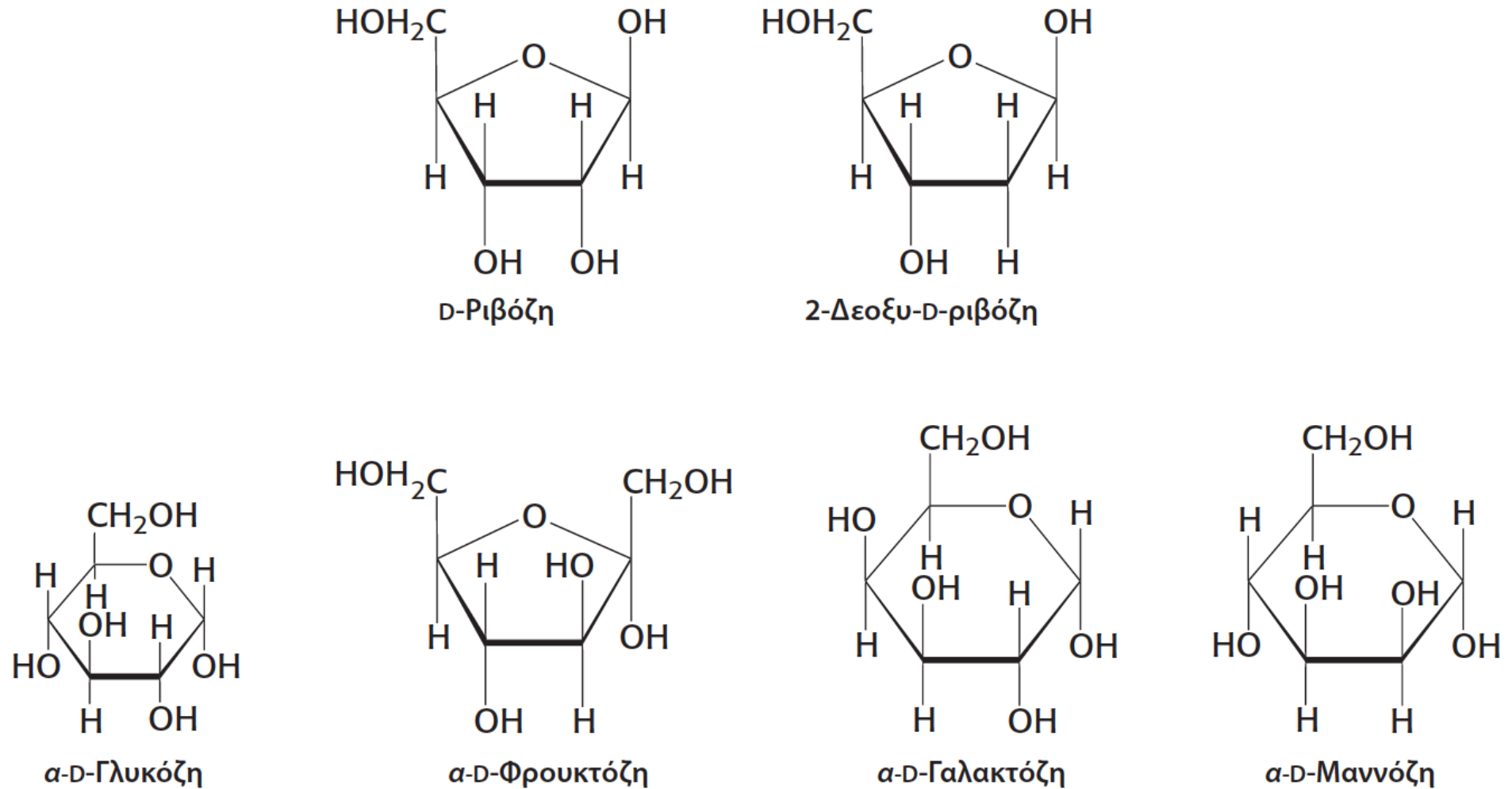
**Μορφή πυρανόζης:** κυριότερη μορφή όταν η φρουκτόζη είναι μόνη της στο διάλυμα

**$\beta$ -D-φρουκτοπυρανόζη:** μία από τις πιο γλυκές ουσίες που είναι γνωστές, βρίσκεται στο μέλι

**$\beta$ -D-φρουκτοφουρανόζη:** λιγότερο γλυκιά, παράγεται από την θέρμανση της  $\beta$ -D-φρουκτοπυρανόζης

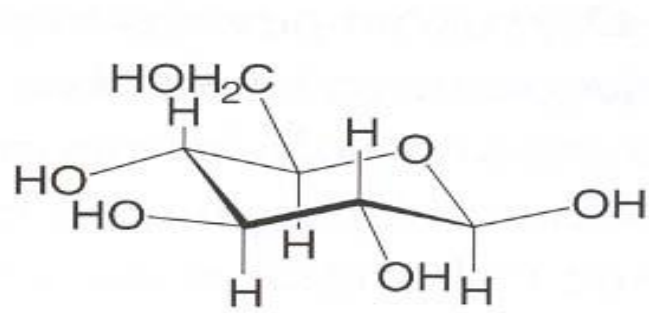
**Εικόνα 11.5 Δομές δακτυλίου της φρουκτόζης.** Η φρουκτόζη μπορεί να σχηματίσει τους πενταμελείς δακτυλίους της φουρανόζης, αλλά και τους εξαμελείς δακτυλίους της πυρανόζης. Σε κάθε περίπτωση, είναι πιθανά και τα δύο ανωμερή,  $\alpha$  και  $\beta$ .

# Πολλά κοινά σάκχαρα υπάρχουν σε κυκλικές μορφές

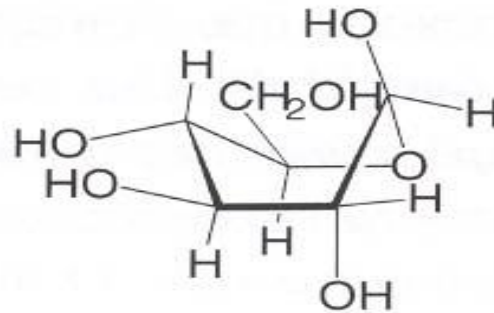


Εικόνα 11.6 Κοινά μονοσακχαρίτες στη μορφή του δακτυλίου.

Είναι πράγματι επίπεδη η διαμόρφωση αυτών των δακτυλίων;



Μορφή ανακλίντρου

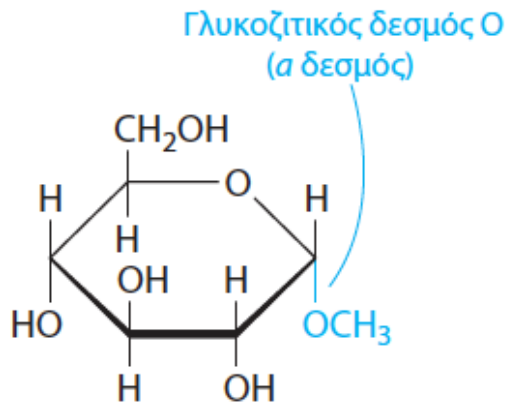


Μορφή λουτήρα



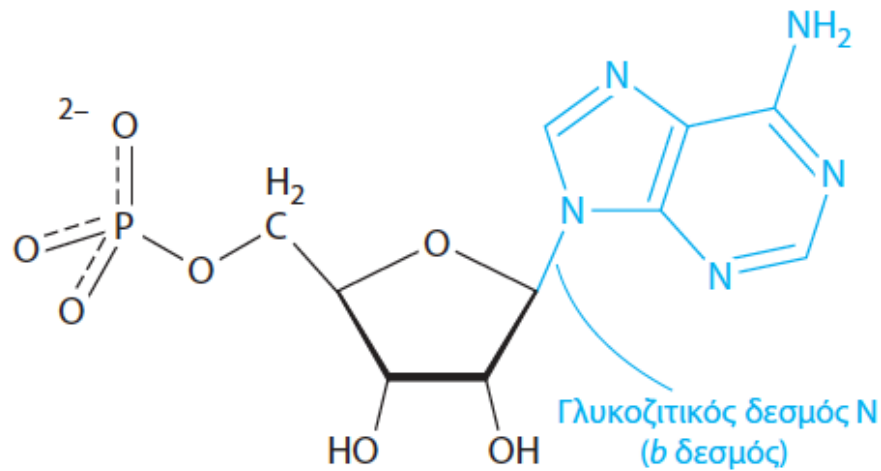
Οι μονοσακχαρίτες αντιδρούν με αλκοόλες και αμίνες... με γλυκοζιτικούς δεσμούς O- και N-

(A)



$\alpha$ -D-Μεθυλογλυκόζη

(B)



Μονοφωσφορική αδενοσίνη

**ΕΙΚΟΝΑ 11.9 O- και N- γλυκοζιτικοί δεσμοί.** (A) Ένας γλυκοζιτικός δεσμός O συνδέει τη γλυκόζη με μια μεθυλομάδα της  $\alpha$ -D-μεθυλογλυκόζης. (B) Ένας γλυκοζιτικός δεσμός N συνδέει τη ριβόζη με τη βάση αδενίνης της μονοφωσφορικής αδενοσίνης.

# Γλυκόζη

**«Σάκχαρο του αίματος»**

**Ο μονοσακχαρίτης με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στο σώμα**

**Πηγή ενέργειας (ATP) για τα κύτταρα**

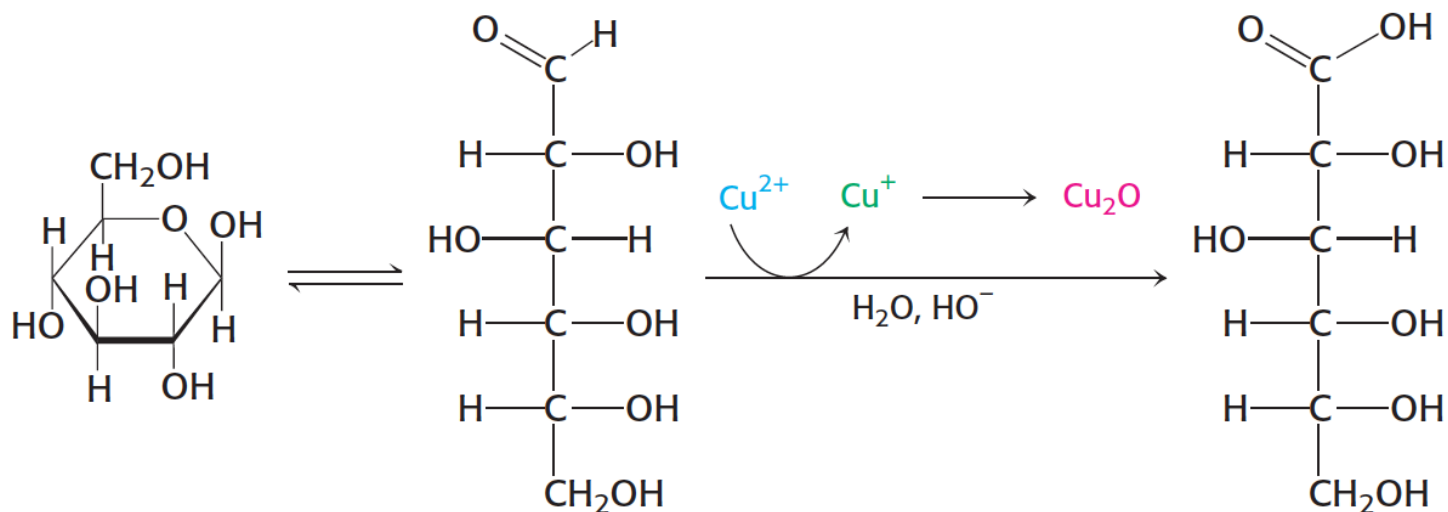
**Συνθέτει άλλες ενώσεις στο σώμα**

**π.χ., η γλυκόζη μπορεί να μετατραπεί σε μερικά αμινοξέα και λίπη για μελλοντικές αποθήκες ενέργειας**

**Γλυκογόνο**

## Η γλυκόζη είναι ένα αναγωγικό σάκχαρο

Επειδή τα ισομερή  $\alpha$  και  $\beta$  της γλυκόζης βρίσκονται σε ισορροπία η οποία περνά μέσω της μορφής ανοιχτής αλυσίδας, η γλυκόζη έχει μερικές από τις χημικές ιδιότητες των ελεύθερων αλδεϋδών, όπως την ικανότητα να αντιδρά με οξειδωτικούς παράγοντες.



**Η γλυκόζη μπορεί να αντιδρά με το δισθενές ιόν χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ) και το ανάγει σε ( $\text{Cu}^+$ ), ένα μονοσθενές ιόν, ενώ οξειδώνεται σε γλυκονικό οξύ.**

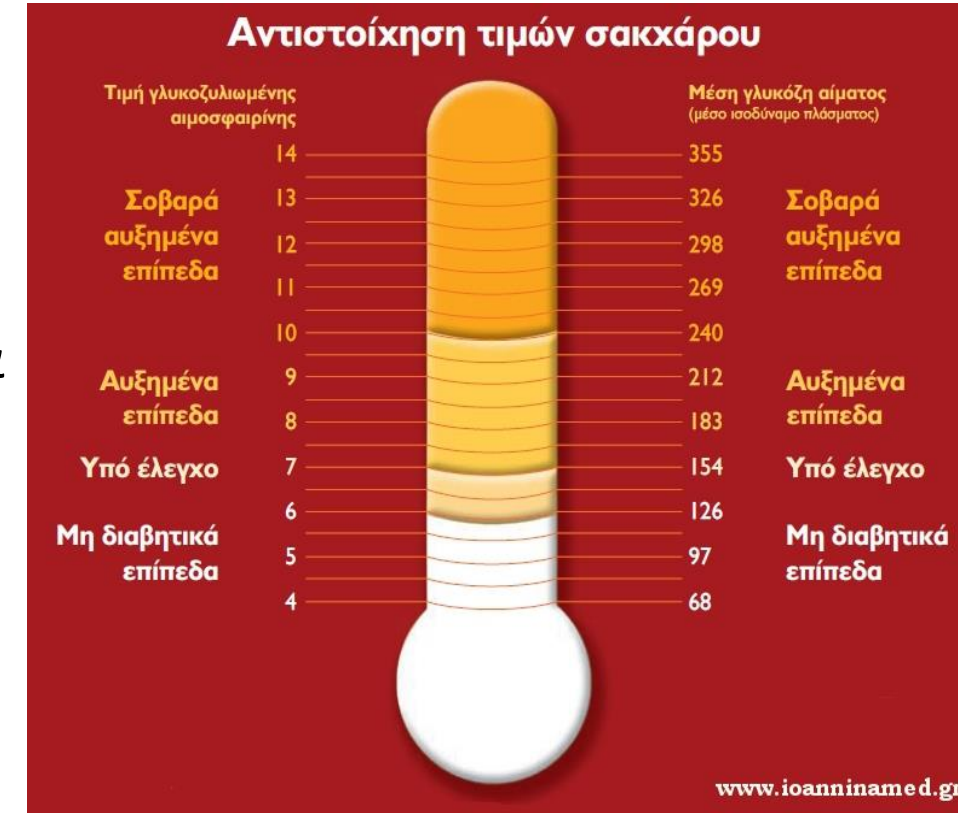
Διαλύματα δισθενών ιόντων χαλκού (διαλύματα Fehling) παρέχουν μία απλή δοκιμασία για την παρουσία σακχάρων όπως η γλυκόζη. Τα σάκχαρα που αντιδρούν ονομάζονται **αναγωγικά σάκχαρα** ενώ αυτά που δεν αντιδρούν **μη αναγωγικά**.

# Η γλυκόζη είναι ένα αναγωγικό σάκχαρο

Τα αναγωγικά σάκχαρα μπορούν συχνά να αντιδρούν μη ειδικά με άλλα μόρια.

Παράδειγμα: Η γλυκόζη μπορεί να αντιδρά με την αιμοσφαιρίνη και να σχηματίζει τη γλυκοζυλιωμένη αιμοσφαιρίνη.

- Αλλαγές στην ποσότητα της γλυκοζυλιωμένης αιμοσφαιρίνης → χρήσιμος τρόπος ελέγχου του σακχαρώδους διαβήτη (ασθένεια που σχετίζεται από υψηλά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα)
- Στα μη διαβητικά άτομα: <6% της αιμοσφαιρίνης γλυκοζυλιώνεται
- Στον μη ελεγχόμενο διαβήτη: >10% της αιμοσφαιρίνης γλυκοζυλιώνεται

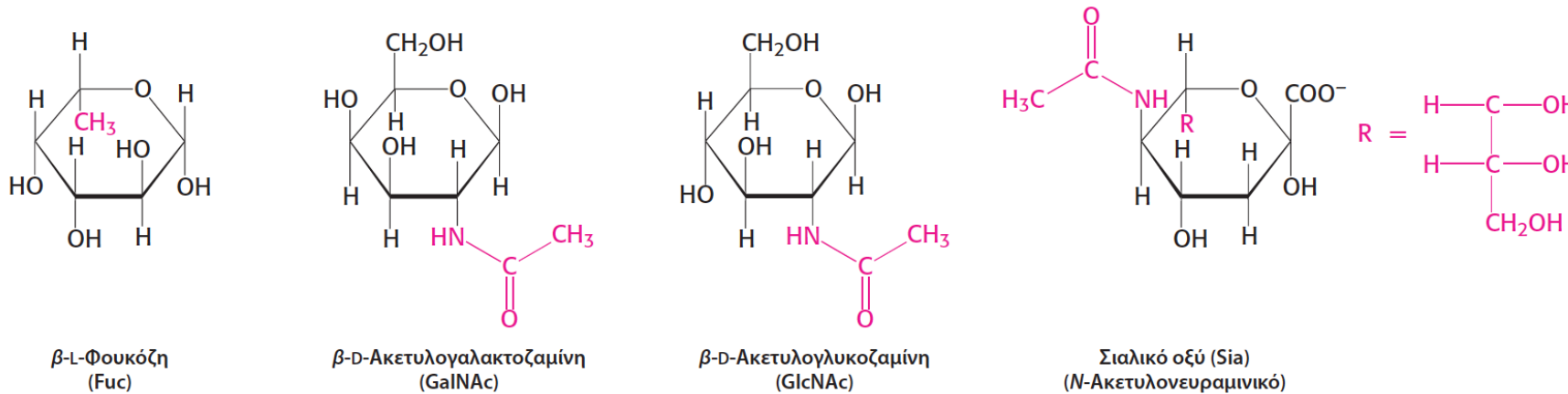


**Γλυκοζυλίωση:** καμία επίδραση στην πρόσδεση του οξυγόνου στην αιμοσφαιρίνη **αλλα** παρόμοιες αναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ σακχάρων και πρωτεϊνών συχνά είναι επιβλαβείς για το σώμα (**μη φυσιολογική λειτουργία τροποποιημένων πρωτεϊνών**): γήρανση, αρτηριοσκλήρωση, διαβήτης



# Οι μονοσακχαρίτες ενώνονται με αλκοόλες και αμίνες μέσω γλυκοζιτικών δεσμών

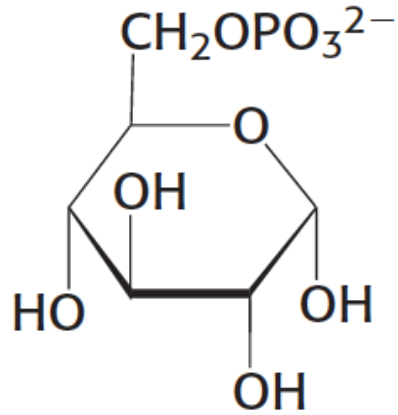
- ❑ Τροποποίηση βιοχημικών ιδιοτήτων μονοσακχαριτών: μέσω αντιδράσεων με άλλα μόρια
- ❑ Αυτές οι τροποποιήσεις αυξάνουν τη χρησιμότητα των υδατανθράκων → ικανοί να λειτουργούν ως σηματοδοτικά μόρια ή πιο επιδεκτικοί στην καύση για παραγωγή ενέργειας



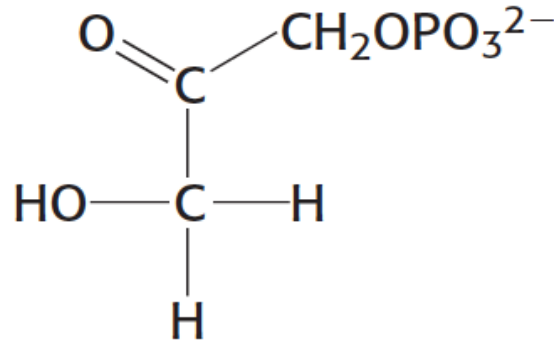
**Εικόνα 11.9 Τροποποιημένοι μονοσακχαρίτες.** Οι υδατάνθρακες μπορούν να τροποποιηθούν με την προσθήκη υποκαταστατών (με κόκκινο) διαφορετικών από τις υδροξυλικές ομάδες. Τέτοιοι τροποποιημένοι υδατάνθρακες εκφράζονται συχνά στις κυτταρικές επιφάνειες.

- ❑ Τρία κοινά αντιδρώντα με τα σάκχαρα: αλκοόλες, αμίνες και φωσφορικά
- ❑ Γλυκοζιτικός δεσμός O: ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ του ανωμερικού ατόμου άνθρακα της γλυκόζης και του ατόμου του οξυγόνου μιας αλκοόλης (ένωση υδατανθράκων για σχηματισμό πολυμερών, ένωση υδατανθράκων σε πρωτεΐνες)
- ❑ Γλυκοζιτικός δεσμός N: ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ του ανωμερικού ατόμου άνθρακα της γλυκόζης και του ατόμου του αζώτου μιας αμίνης.

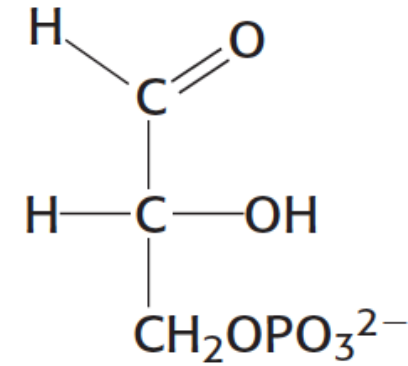
# Τα φωσφορυλιωμένα σάκχαρα είναι βασικά ενδιάμεσα στην παραγωγή ενέργειας και στις βιοσυνθέσεις



6-Φωσφορική γλυκόζη  
(G-6P)



Φωσφορική  
διυδροξυακετόνη  
(DHAP)



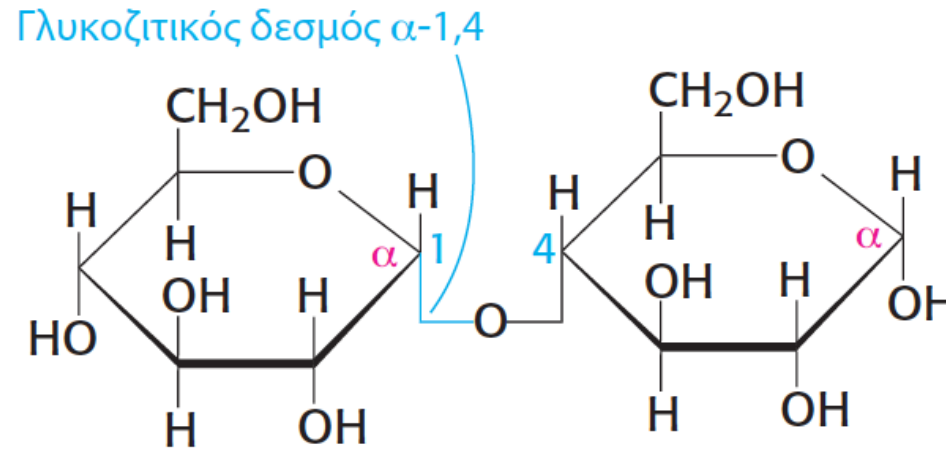
3-Φωσφορική  
γλυκεραλδεΐδη  
(GAP)

- Η τροποποίηση σακχάρου κατέχει εξέχουσα θέση στον μεταβολισμό
- Κοινή τροποποίηση σακχάρων: προσθήκη φωσφορικών ομάδων
- Η φωσφορυλίωση κάνει τα σάκχαρα ανιοντικά, το αρνητικό φορτίο εμποδίζει τα σάκχαρα να εξέλθουν αυθόρμητα από την κυτταρική μεμβράνη

# Οι μονοσακχαρίτες συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν πολύπλοκους υδατάνθρακες

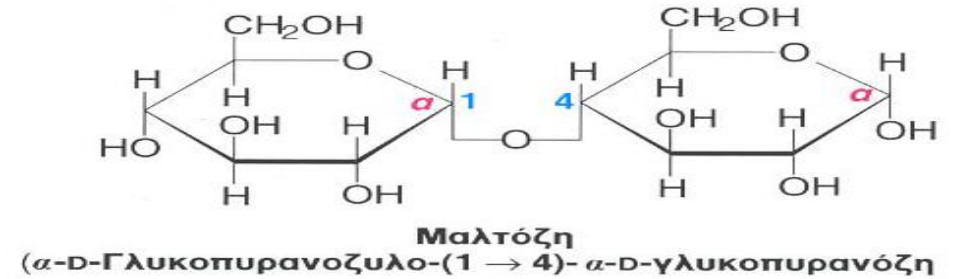
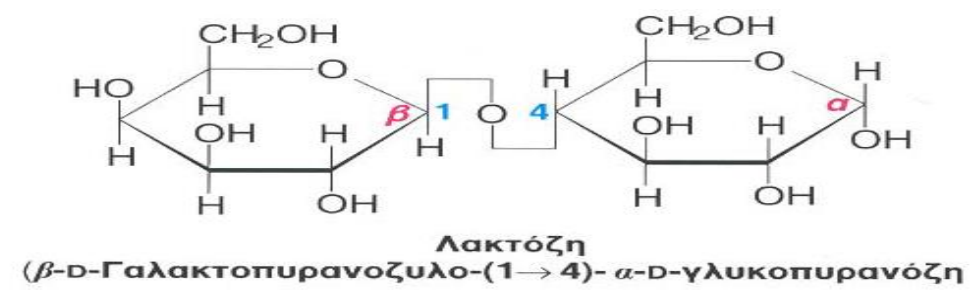
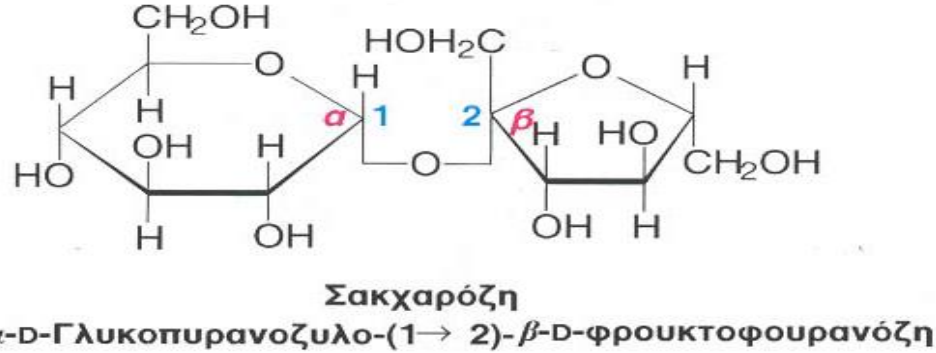
**Εικόνα 11.10 Μαλτόζη, ένας δισακχαρίτης.**

Δύο μόρια γλυκόζης συνδέονται με έναν γλυκοζιτικό δεσμό  $\alpha$ -1,4 για να σχηματίσουν τον δισακχαρίτη μαλτόζη. Οι ορθές γωνίες στους δεσμούς στο κεντρικό άτομο οξυγόνου δεν υποδηλώνουν άτομα άνθρακα στην κορυφή τους. Οι γωνίες έχουν προστεθεί για την ευκολία της εικονογράφησης. Το μόριο της γλυκόζης στα δεξιά μπορεί να μεταπέσει στη μορφή της ανοιχτής αλυσίδας, η οποία είναι ικανή να δρα ως αναγωγικός παράγοντας. Το μόριο της γλυκόζης στα αριστερά δεν μπορεί να μεταπέσει στη μορφή της ανοιχτής αλυσίδας, διότι το άτομο άνθρακα C-1 είναι προσδεμένο σε ένα άλλο μόριο.



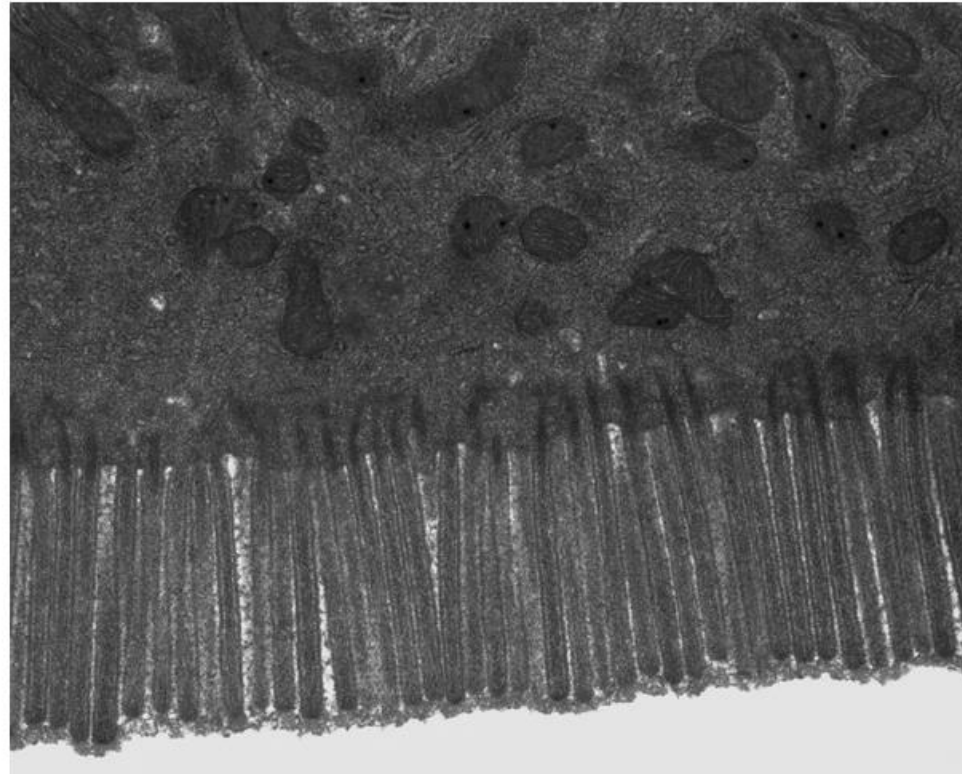
- ❑ Όπως οι πρωτεΐνες έχουν μία πολικότητα που καθορίζεται από τα αμινο- και καρβοξυ- τελικά άκρα, έτσι και οι ολιγοσακχαρίτες έχουν μία πολικότητα που καθορίζεται από τα αναγωγικά και μη αναγωγικά άκρα.
- ❑ Λόγω της ύπαρξης πολλών υδροξυλομάδων στους μονοσακχαρίτες, πολλοί και ποικίλοι γλυκοζιτικοί δεσμοί είναι πιθανοί.
- ❑ Στο εργαστήριο μπορεί να συνδεθούν μεταξύ τους η γλυκόζη, η μαννόζη και η γαλακτόζη και να σχηματίσουν πάνω από 12.000 δομές που διαφέρουν στην αλληλουχία των μονοσακχαριτών και στις υδροξυλομάδες που συμμετέχουν στους γλυκοζιτικούς δεσμούς.

# Η σακχαρόζη, η λακτόζη και η μαλτόζη είναι κοινά δισακχαρίτες



## ❑ Σακχαρόζη (κοινή ζάχαρη):

- Παρασκευάζεται από σακχαροκάλαμο/σακχαρότευτλο
- Σχηματίζεται από ανωμερικά άτομα άνθρακα γλυκόζης με φρουκτόζη
- Μπορεί να διασπαστεί στα συστατικά της από το ένζυμο σακχαράση



**Εικόνα 11.12 Ηλεκτρονιομικρογραφία μικρολάχνων.** Η λακτάση και άλλα ένζυμα που υδρολύουν υδατάνθρακες υπάρχουν στις μικρολάχνες που προβάλλουν από την εξωτερική πλευρά της κυτταρικής μεμβράνης των επιθηλιακών κυττάρων του λεπτού εντέρου. [Από Louisa Howard and Katherine Conolly. Ευγενική προσφορά Louisa Howard, Dartmouth College.]

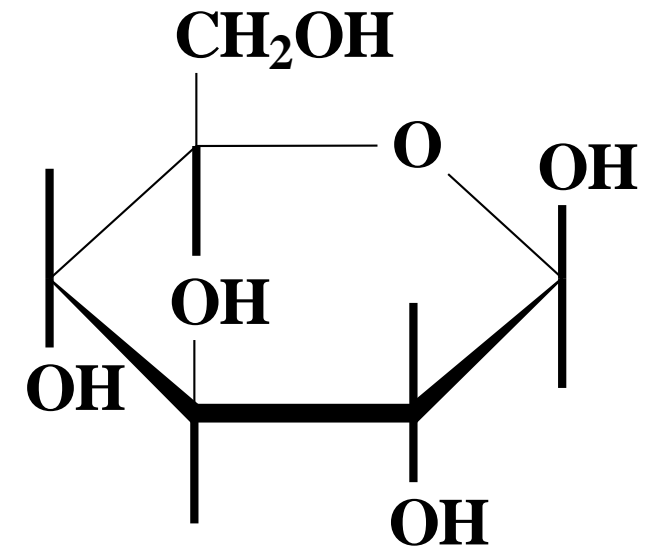
# Πολυσακχαρίτες

- Οι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή της D-γλυκόζης
- Κύριοι πολυσακχαρίτες είναι:

Άμυλο

Γλυκογόνο

Κυτταρίνη

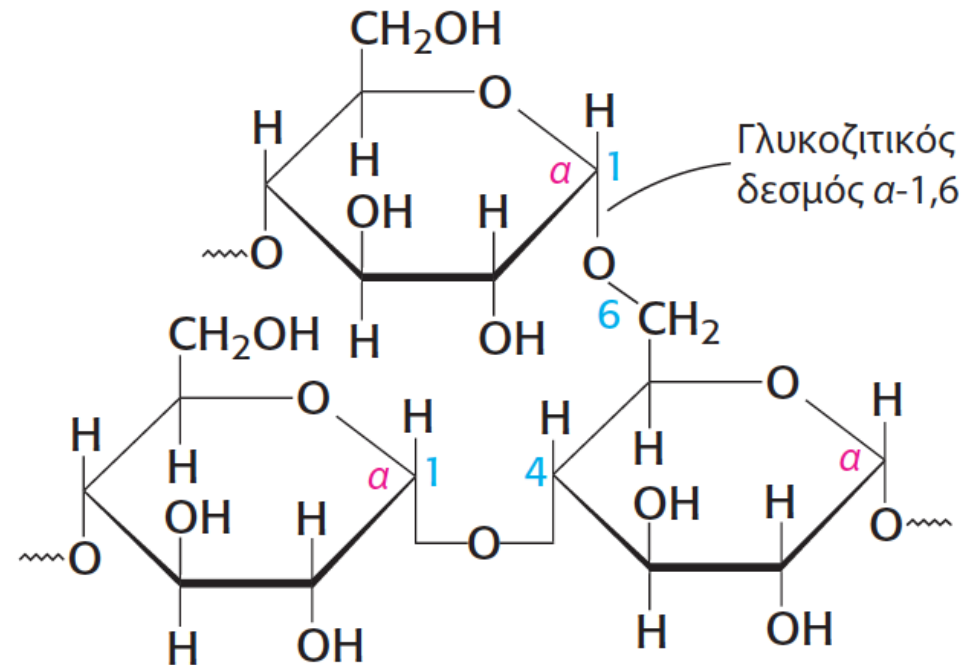


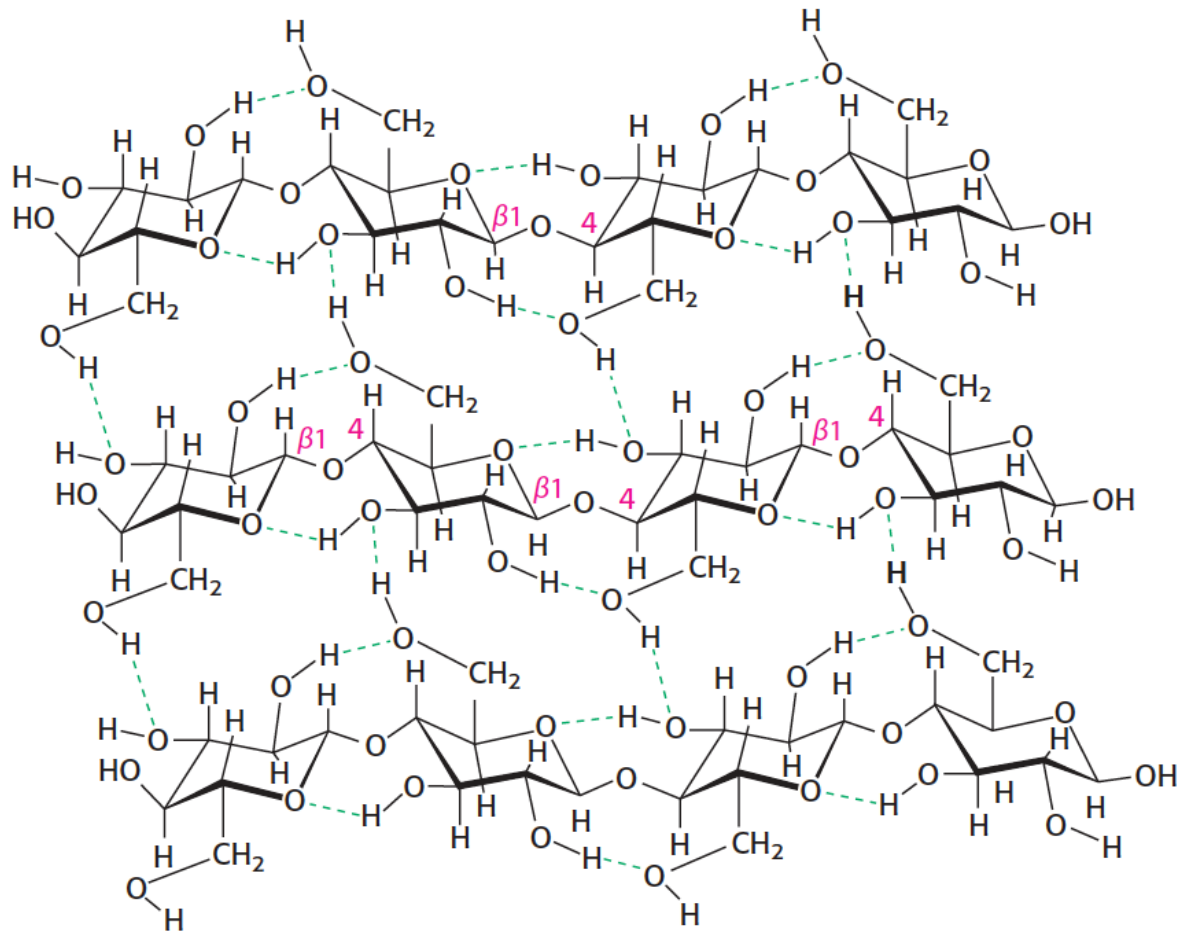
D-Glucose

# Γλυκογόνο

- ❑ Ελεύθερα μόρια γλυκόζης δεν αποθηκεύονται γιατί υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης διαταράσσουν την οσμωτική ισορροπία με αποτέλεσμα τον κυτταρικό θάνατο.
- ❑ Λύση: να αποθηκευτεί η γλυκόζη ως ένα μεγάλο πολυμερές το οποίο δεν είναι οσμωτικά ενεργό.
- ❑ **Πολυσακχαρίτες:** σύνδεση πολλαπλών μονοσακχαριτών
- ❑ Παίζουν ζωτικό ρόλο στην αποθήκευση ενέργειας και στη διατήρηση της δομικής ακεραιότητας ενός οργανισμού.
- ❑ Εάν όλες οι μονοσακχαριτικές μονάδες σε έναν πολυσακχαρίτη είναι όμοιες: ομοπολυμερή

**Εικόνα 11.13 Σημείο διακλάδωσης στο γλυκογόνο.** Δύο αλυσίδες από μόρια γλυκόζης ενωμένα με γλυκοζιτικούς δεσμούς  $\alpha$ -1,4 συνδέονται με έναν γλυκοζιτικό δεσμό  $\alpha$ -1,6 για να δημιουργήσουν ένα σημείο διακλάδωσης. Ένας τέτοιος γλυκοζιτικός δεσμός  $\alpha$ -1,6 σχηματίζεται περίπου ανά 10 μονάδες γλυκόζης, καθιστώντας το γλυκογόνο ένα πολύ διακλαδισμένο μόριο.

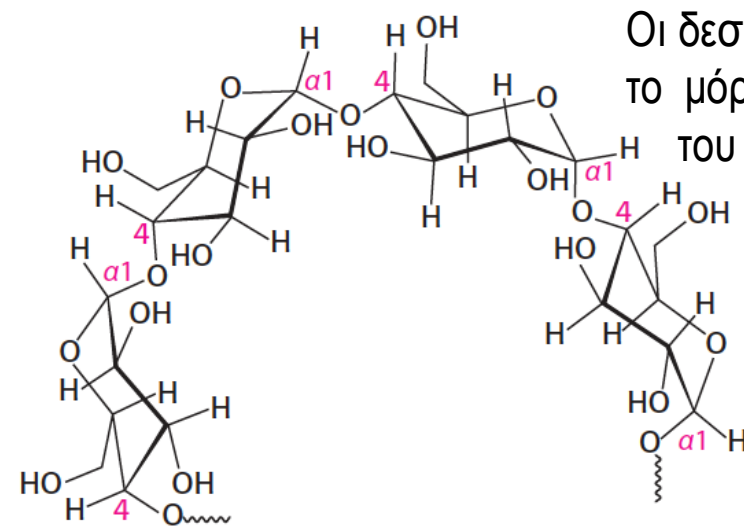




Κυτταρίνη  
(δεσμοί β-1,4)

Ενώ η κυτταρίνη αποτελείται από β-1,4 ...

...σχηματίζοντας μακριές αλυσίδες-ινίδια- μέσω δεσμών H  
Η πιο άφθονη οργανική ένωση στην βιόσφαιρα  
συντίθενται και αποικοδομούνται 10<sup>15</sup> kg 1000 το βάρος  
της ανθρώπινης φυλής



Άμυλο και γλυκογόνο  
(δεσμοί α-1,4)

50 % των υδατανθράκων που  
καταναλώνει ο άνθρωπος  
αποτελούνται από άμυλο

Οι δεσμοί α-1-4 αναγκάζουν  
το μόριο να κάμπτεται και  
του προσδίδουν χαρακτη-  
ριστικές ιδιότητες

**Εικόνα 11.14 Οι γλυκοζιτικοί δεσμοί προσδιορίζουν τη δομή πολυσακχαρίτη.** Οι δεσμοί β-1,4 ευνοούν τις ευθείες αλυσίδες, οι οποίες είναι οι καταλληλότερες για δομικούς σκοπούς. Οι δεσμοί α-1,4 ευνοούν κοίλες δομές, οι οποίες είναι περισσότερο κατάλληλες για αποθήκευση.

**αμυλοπηκτίνη, αμυλόζη και γλυκογόνο υδρολύονται ταχύτατα από την α-αμυλάση, η οποία εκκρίνεται από σιαλογόνους αδένες και πάγκρεας**

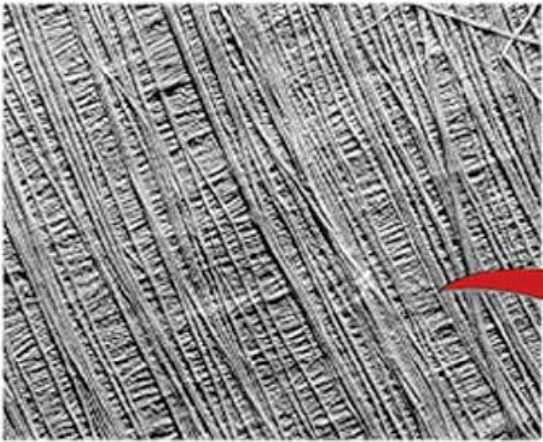
...και το άμυλο-σε δύο τύπους:

- αμυλόζη= γραμμικό πολυμερές α-1,4 γλυκόζης χωρίς διακλαδώσεις
- αμυλοπηκτίνη= γραμμικό πολυμερές γλυκόζης με διακλαδώσεις α-1,6 κάθε 30 δεσμούς α-1,4

Η **Κυτταρίνη**, απαντά σε όλα τα φυτικά τρόφιμα, δεν μπορεί όμως να αφομοιωθεί από τον άνθρωπο και πολλά σαρκοβόρα ζώα, γιατί τα ένζυμα του στομαχιού τους δεν μπορούν να διασπάσουν τους β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς που ενώνουν τα μόρια της γλυκόζης στο μόριο της.



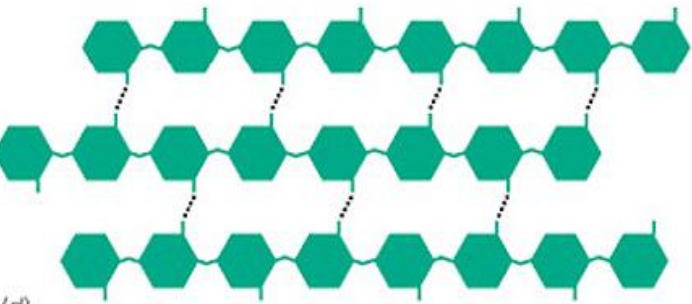
(a)



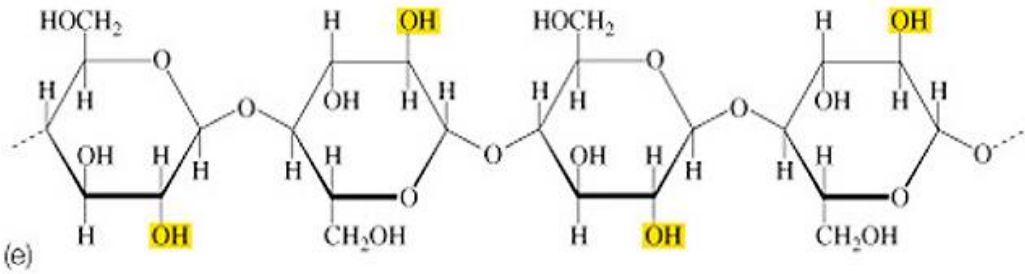
(b)



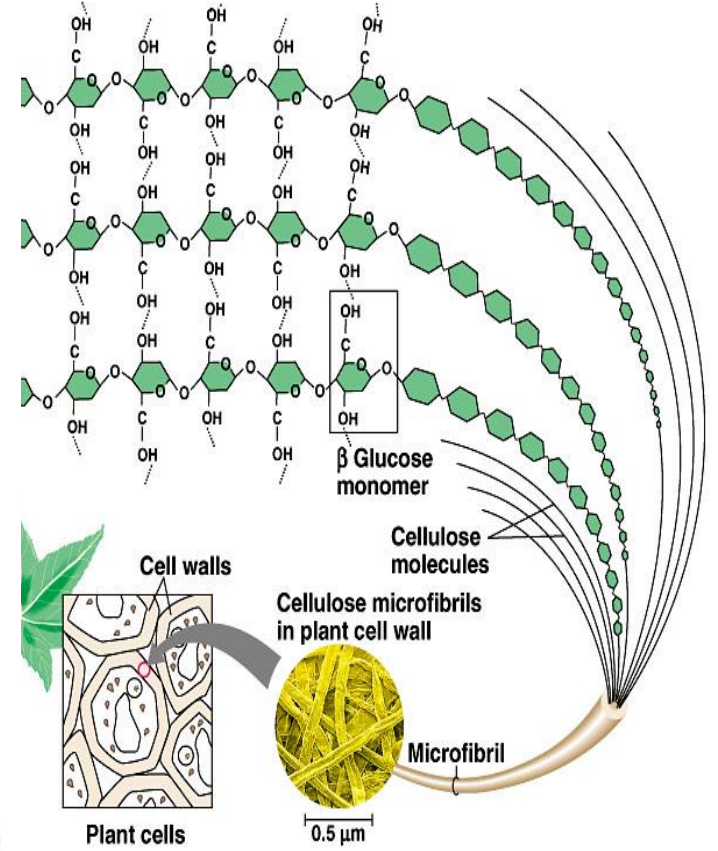
(c)



(d)



(e)



Plant cells

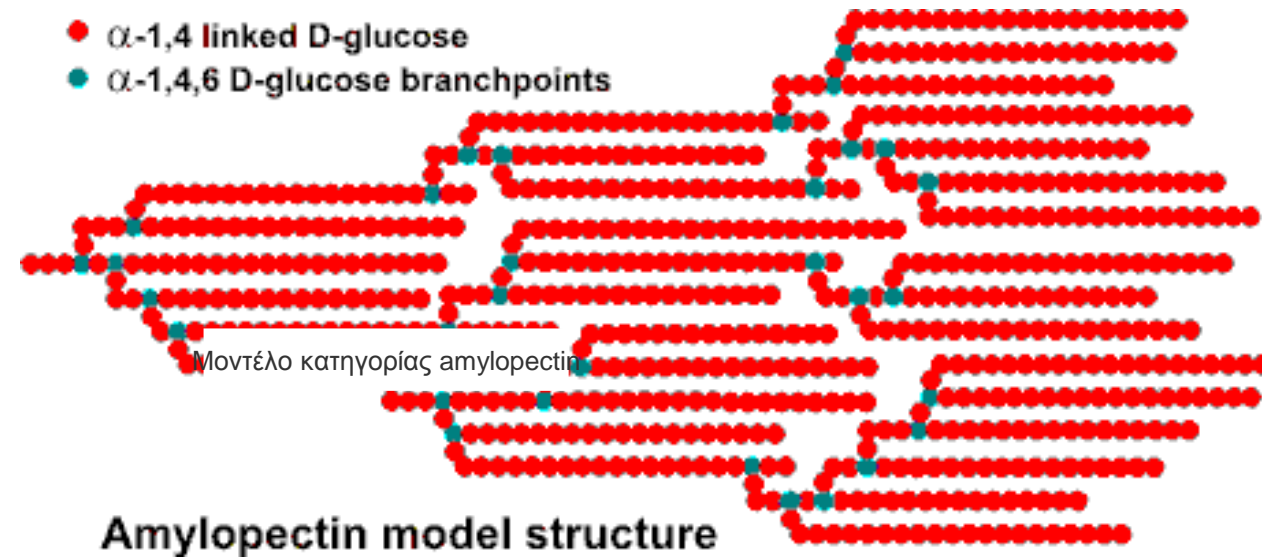
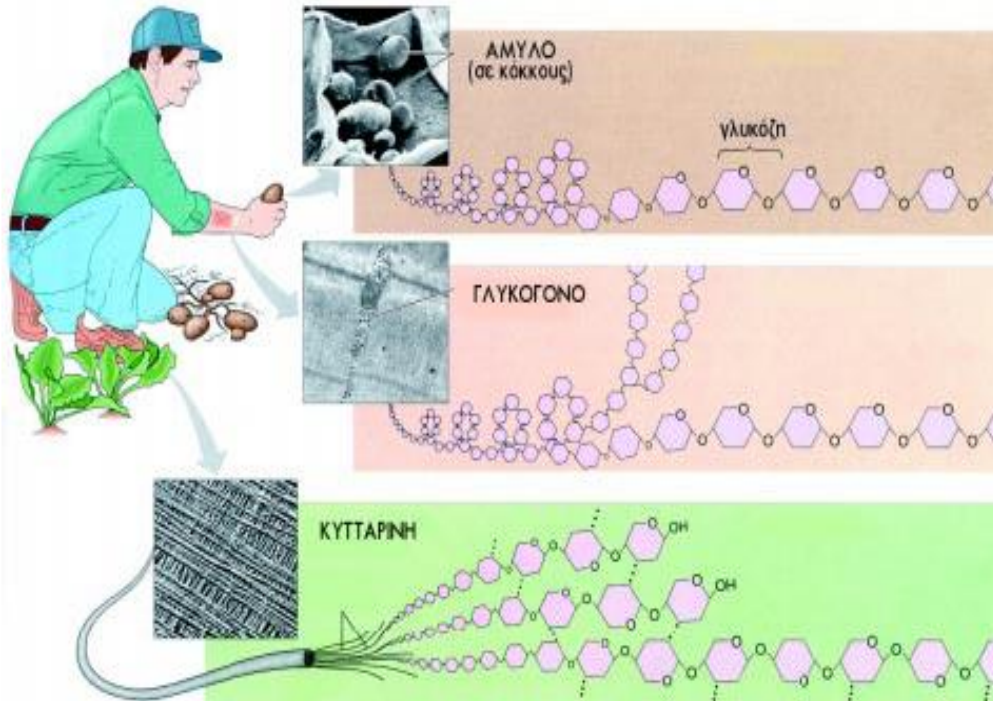
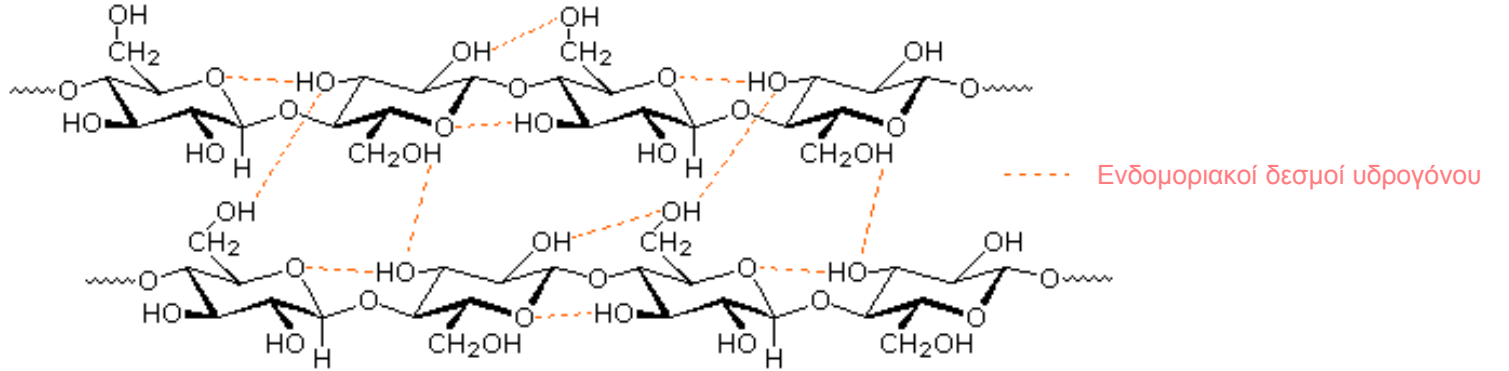
0.5 μm



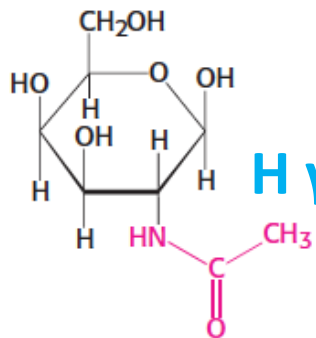
# Σύνοψη Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις που δημιουργούνται από την ένωση πολλών μονοσακχαριτών μεταξύ τους με γλυκοσидικούς δεσμούς

**Κυτταρίνη**  
μια γραμμική πολυγλυκόζη  
συνδεδεμένη με β-1-4 δεσμούς



Οι θάμνοι και τα δέντρα αποτελούνται 50% από κυτταρίνη

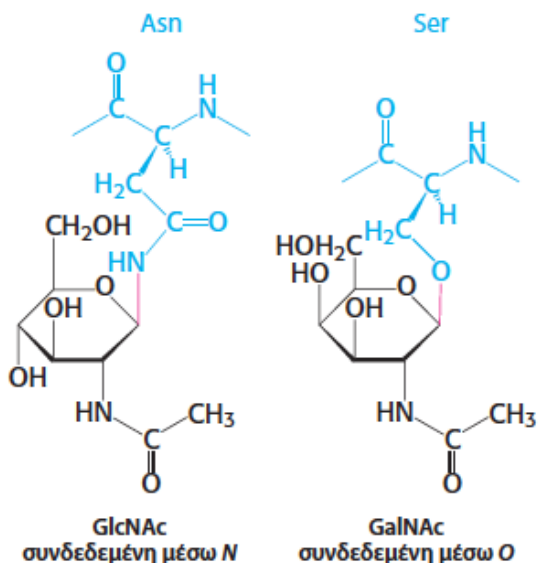


$\beta$ -D-Ακετυλογαλακτοζαμίνη  
(GalNAc)

Σύνδεση υδατανθράκων με **πρωτεΐνες** σχηματίζουν **Γλυκοπρωτεΐνες**

Η γλυκοζυλίωση χρησιμεύει στην αντίληψη (συγκέντρωση) θρεπτικών ουσιών

Ένα κατάλοιπο Asn μπορεί να δεχθεί ολιγοζακχαρίτη εάν ανήκει σε αλληλουχία Asn-X-ser ή Asn-X-Thr όπου X οποιοδήποτε αμινοξύ εκτός Pro



Η GlcNAc γλυκοζυλίωση τροποποιεί πάνω από χίλιες πρωτεΐνες (μεταγραφικοί παράγοντες, μονοπάτια σηματοδότησης κ.α.). Η θέση αποτελεί επίσης και πιθανή θέση φωσφορυλίωσης. Αρα οι θέσεις γλυκοζυλίωσης συμμετέχουν σε ένα «διάλογο» μεταξύ των πρωτεϊνών και της ρύθμισης του μεταβολισμού.

**ΕΙΚΟΝΑ 11.15** Γλυκοζιτικοί δεσμοί μεταξύ πρωτεϊνών και υδατανθράκων.

Ένας γλυκοζιτικός δεσμός συνδέει έναν υδατάνθρακα στην πλευρική αλυσίδα της ασπαραγίνης (σύνδεση μέσω N) ή στην πλευρική αλυσίδα της σερίνης ή της θρεονίνης (σύνδεση μέσω O). Οι γλυκοζιτικοί δεσμοί φαίνονται με κόκκινο.

**Η απορρύθμιση της μεταφοράς της GlcNAc έχει σχετιστεί με την αντίσταση στην ινσουλίνη**

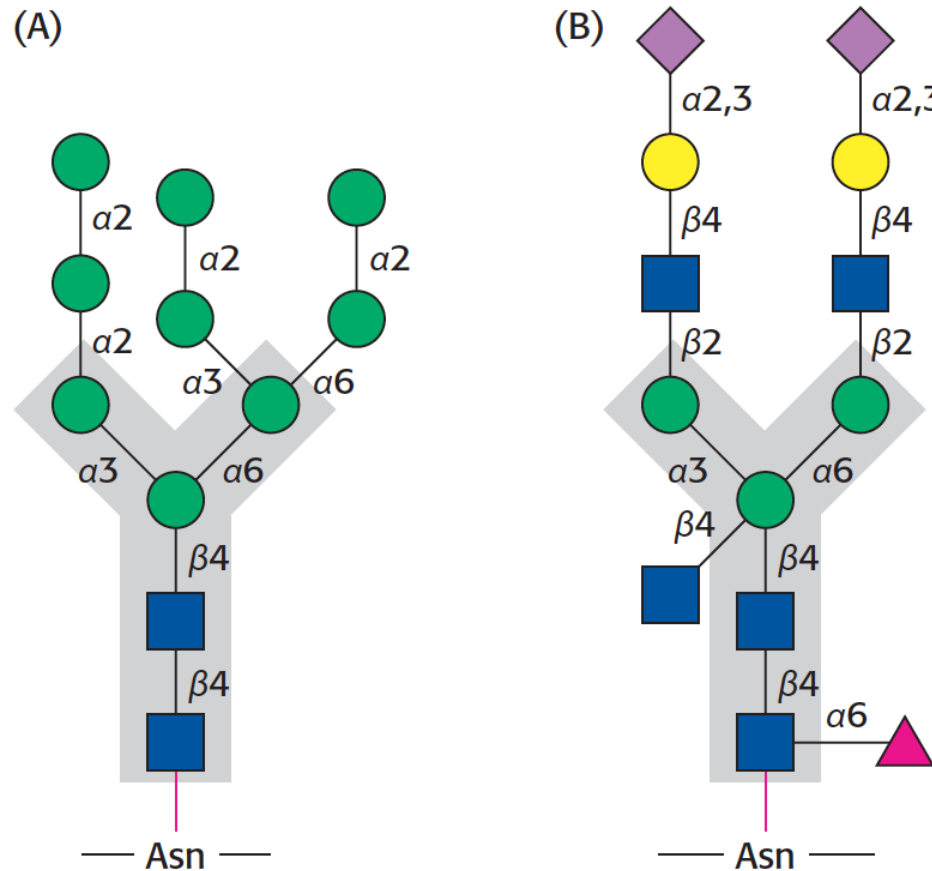
### Εικόνα 11.16 Ολιγοσακχαρίτες

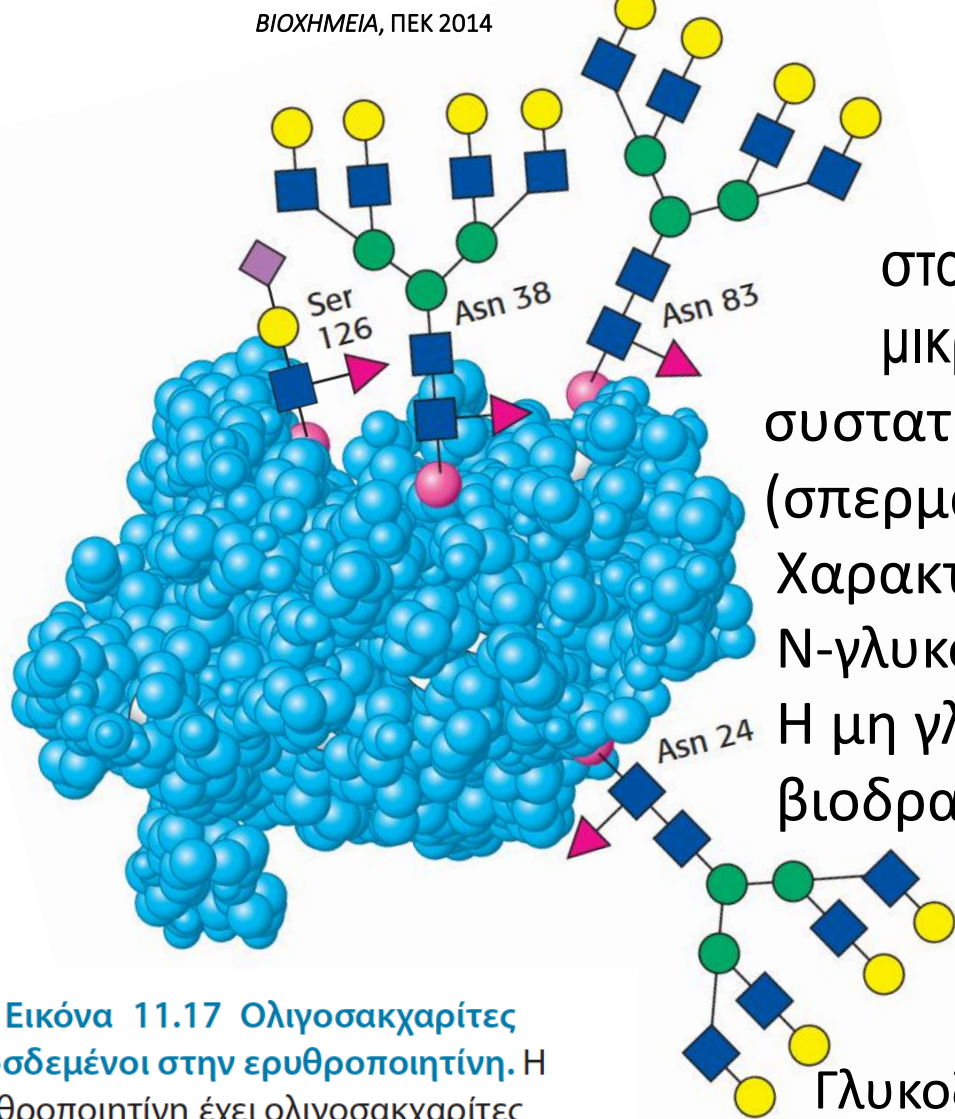
συνδεδεμένοι μέσω *N*. Ένας πυρήνας πεντασακχαρίτη (σκιασμένος με γκρι) είναι κοινός σε όλους τους συνδεδεμένους μέσω *N* ολιγοσακχαρίτες και λειτουργεί ως θεμέλιο για μια μεγάλη ποικιλία ολιγοσακχαριτών συνδεδεμένων μέσω *N*, δύο από τους οποίους παρουσιάζονται: (A) τύπος υψηλής περιεκτικότητας σε μαννόζη, (B) σύμπλοκος τύπος.

#### Συντομογραφίες για σάκχαρα

Fuc	▲	Φουκόζη
Gal	●	Γαλακτόζη
GalNAc	■	<i>N</i> -Ακετυλογαλακτοζαμίνη
Glc	●	Γλυκόζη
GlcNAc	■	<i>N</i> -Ακετυλογλυκοζαμίνη
Man	●	Μαννόζη
Sia	◆	Σιαλικό οξύ

Η ποικιλία των Υ/Α που μπορούν να προσκολληθούν στα αμινοξέα είναι μεγάλη





Το πρώτο είδος γλυκοπρωτεϊνών αναφέρονται απλά σαν **Γλυκοπρωτεΐνες**

στο μόριο το ποσοστό των υδατανθράκων είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με την **Πρωτεΐνη** συστατικά κυτταρικών μεμβρανών, κυτταρική προσκόλληση (σπερματοζώαριο ωάριο)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα η *ερυθροποιητίνη (EPO)*  
 N-γλυκοζυμιωμένη πρωτεΐνη 40% του βάρους Υ/Α της πρωτεΐνης  
 Η μη γλυκοζυμιωμένη πρωτεΐνη έχει μόνο το 10% της βιοδραστικότητας της γλυκοζυμιωμένη

Γλυκοζυλίωση → αυξάνει την σταθερότητα της πρωτεΐνης στο αίμα

**Μερικοί αθλητές χρησιμοποιούν την ανασυνδιασμένη EPO για να αυξήσουν τον αριθμό των ερυθρών αιμοσφαιρίων αλλά μπορεί να ανιχνευθεί από το ποσοστό της γλυκοζυλίωσης**

**Εικόνα 11.17** Ολιγοσακχαρίτες προσδεμένοι στην ερυθροποιητίνη. Η ερυθροποιητίνη έχει ολιγοσακχαρίτες ενωμένους σε τρία κατάλοιπα ασπαραγίνης και σε ένα κατάλοιπο σερίνης. Οι δομές που βλέπουμε είναι σε κλίμακα κατά προσέγγιση. Βλ. Εικόνα 11.16 για την κλείδα συμβολισμών των υδατανθράκων. [Σχεδιασμένο από 1BUY.pdb.]

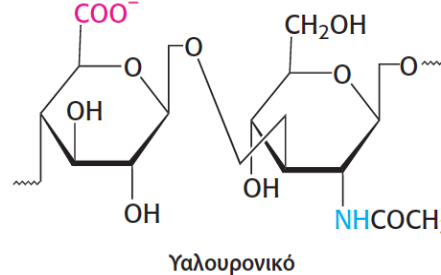
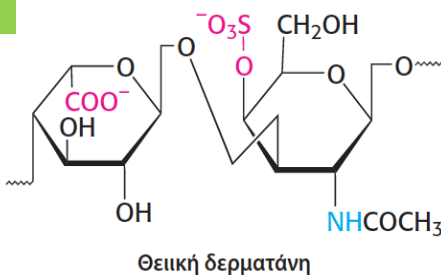
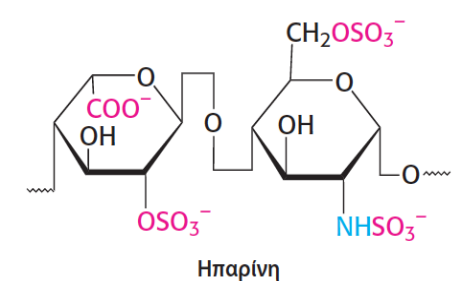
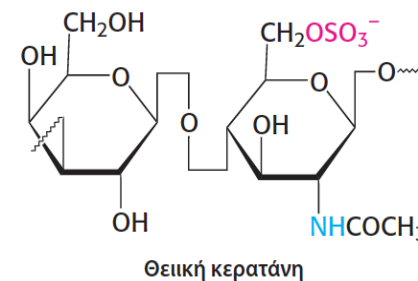
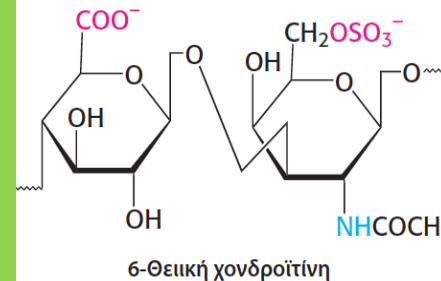
# Πρωτεΐνογλυκάνες (δεύτερο είδος **γλυκοπρωτεϊνών**) τύπος πολυσακχαρίτη Γλυκοζαμινογλυκάνη

- ❑ Πρωτεογλυκάνες: πρωτεΐνες που είναι προσδεμένες σε γλυκοζαμινογλυκάνες.
- ❑ Μοιάζουν περισσότερο με πολυσακχαρίτες (95% της μάζας μπορεί να αποτελείται από Υ/Α)
- ❑ Λειτουργούν ως λιπαντικά και δομικά συστατικά του συνδετικού ιστού
- ❑ Μεσολαβούν στη συγκόλληση των κυττάρων στη θεμέλια ουσία
- ❑ Προσδένουν παράγοντες που διεγείρουν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων.
- ❑ Γλυκοζαμινογλυκάνες: επαναλαμβανόμενες μονάδες δισακχαριτών που περιέχουν το παράγωγο ενός αμινοσακχάρου, είτε γλυκοζαμίνης είτε γαλακτοζαμίνης.

Κύριες γλυκοζαμινογλυκάνες στα ζώα:

- 1) θειική χονδροϊτίνη,
- 2) θειική κερατάνη,
- 3) ηπαρίνη,
- 4) θειική ηπαράνη,
- 5) θειική δερματάνη
- 6) το υαλουρονικό

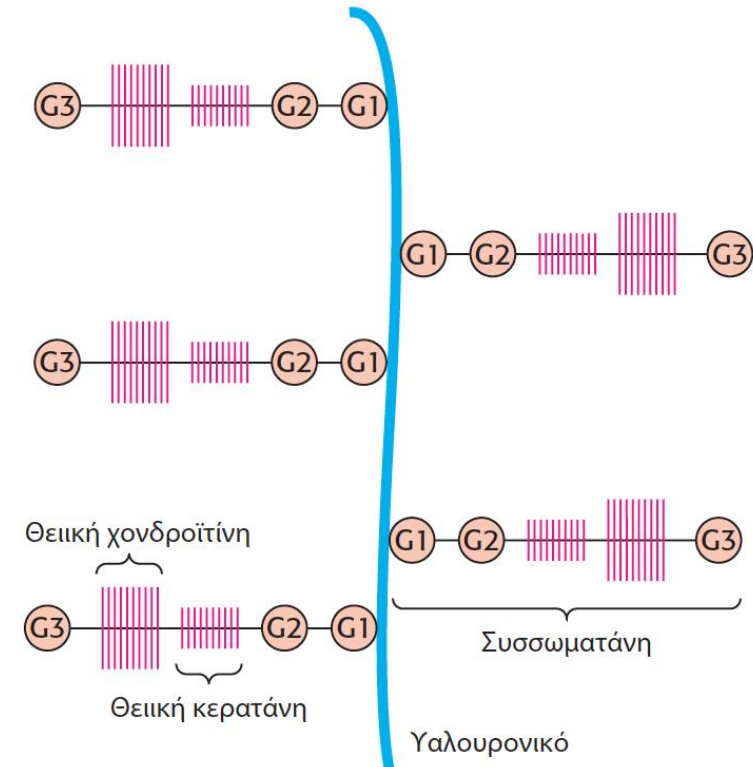
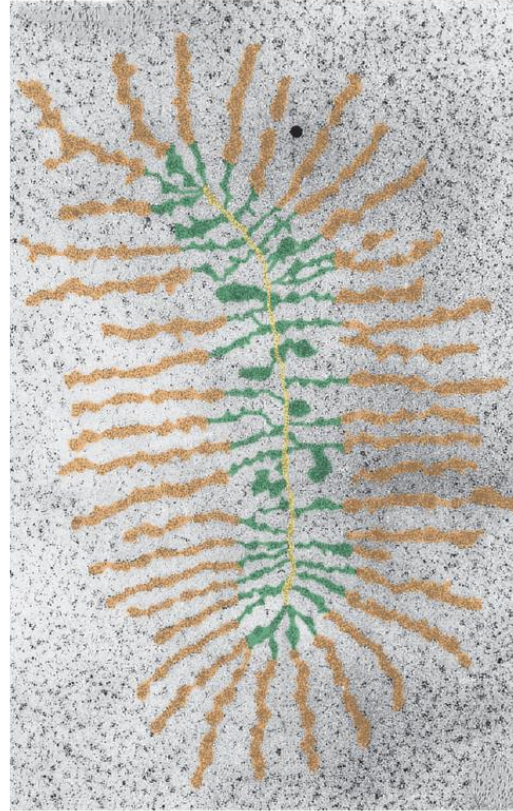
θειϊκή κερατάνη προσροφά και αποδεσμεύει νερό βοηθώντας στην απορρόφηση των κραδασμών



**Εικόνα 11.18 Επαναλαμβανόμενες μονάδες στις γλυκοζαμινογλυκάνες.** Οι δομικοί τύποι πέντε επαναλαμβανόμενων μονάδων σημαντικών γλυκοζαμινογλυκανών καταδεικνύουν την ποικιλομορφία των πιθανών τροποποιήσεων και δεσμών. Οι αμινικές ομάδες φαίνονται με μπλε και οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες με κόκκινο. Τα άτομα υδρογόνου παραλείφθηκαν χάριν σαφήνειας. Η δεξιά δομή, στην κάθε περίπτωση, είναι παράγωγο γλυκοζαμίνης.

# Πρωτεΐνογλυκάνες ....παράδειγμα Πρωτεογλυκάνης στον χόνδρο

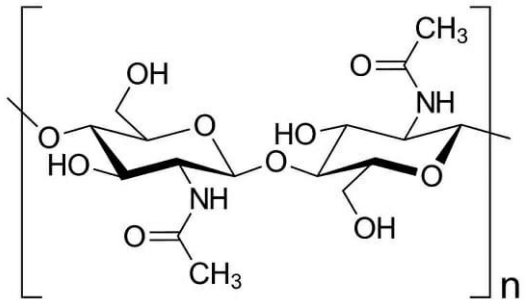
- ❑ Πρωτεογλυκάνη **συσσωματάνη** και πρωτεΐνη κολλαγόνο: τα βασικά συστατικά του χόνδρου
- ❑ Έλικα του κολλαγόνου: δομικό υπόβαθρο και αντοχή στον εφελκυσμό
- ❑ Συσσωματάνη: απορροφητής δονήσεων
- ❑ Οστεοαρθρίτιδα: αποτέλεσμα της πρωτεολυτικής αποικοδόμησης της συσσωματάνης και του κολλαγόνου στον χόνδρο



**Εικόνα 11.20 Δομή της πρωτεογλυκάνης από χόνδρο.** (A) Ηλεκτρονιομικρογραφία μιας πρωτεογλυκάνης από χόνδρο (με την προσθήκη ψευδούς χρώματος). Τα μονομερή της πρωτεογλυκάνης αναδύονται πλευρικά σε κανονικά διαστήματα από τις αντίθετες πλευρές ενός κεντρικού νηματίου υαλουρονικού. (B) Σχηματική αναπαράσταση. G = σφαιρική δομική περιοχή. [Ευγενική προσφορά Dr. Lawrence Rosenberg. Από J.A. Buckwalter and L. Rosenberg. *Collagen Relat. Res.* 3:489-504, 1983.]

## Οι πρωτεογλυκάνες συνέχεια...

Χιτίνη (γλυκοζαμινογλυκάνη)  
η δεύτερη σε αφθονία  
πολυσακχαρίτης στην φύση

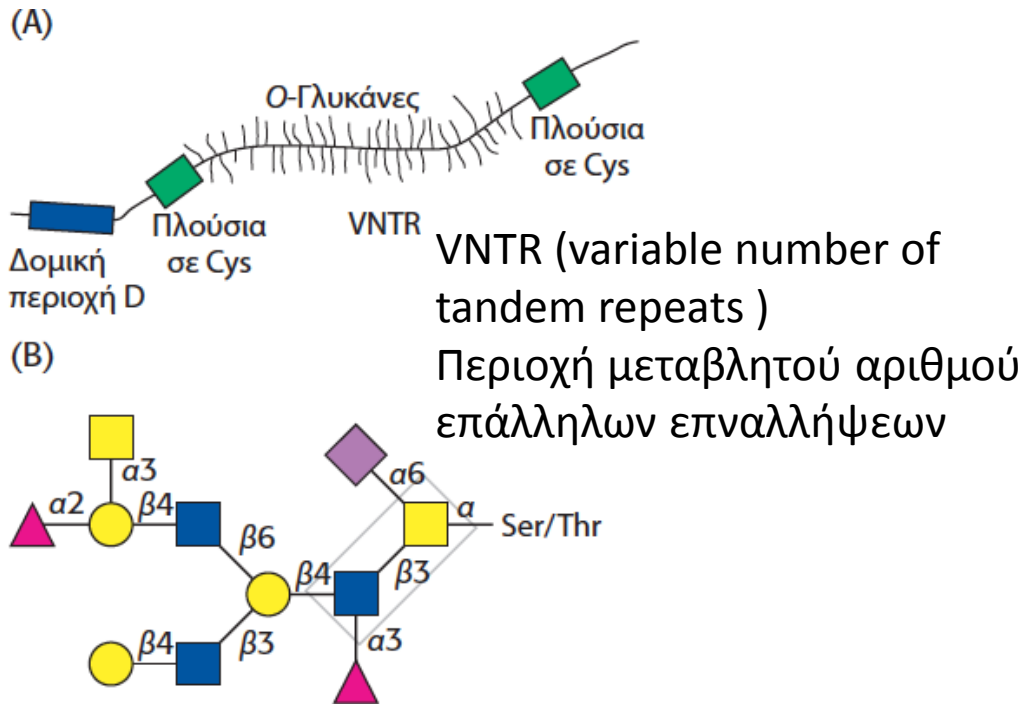


**Εικόνα 11.21** Η χιτίνη, μια γλυκοζαμινογλυκάνη, υπάρχει στα φτερά των εντόμων και στον εξωσκελετό. Οι γλυκοζαμινογλυκάνες είναι συστατικά του εξωσκελετού των εντόμων, των οστρακοδέρμων και των αραχνοειδών. [FLPA/Alarmy.]

# Τρίτο είδος γλυκοπρωτεϊνών **Βλεννινες ή Βλεννοπρωτεΐνες**

Και αυτές στην υποκατηγορία πρωτεινογλυκάνες γιατί κυρίως υδατανθρακες

- Εκκρίσεις βλέννας
- Κοινές στο σάλιο
- προστασία από γαστρικό υγρό
- 80% του βάρους μπορεί να είναι Υ/Α
- Δρουν σαν λιπαντικά



Βλεννοπολυσακχαριδώσεις: ομάδα ασθενειών, όπως η νόσος Hurler, που οφείλονται στην αδυναμία αποικοδόμησης των γλυκοζαμινογλυκανών

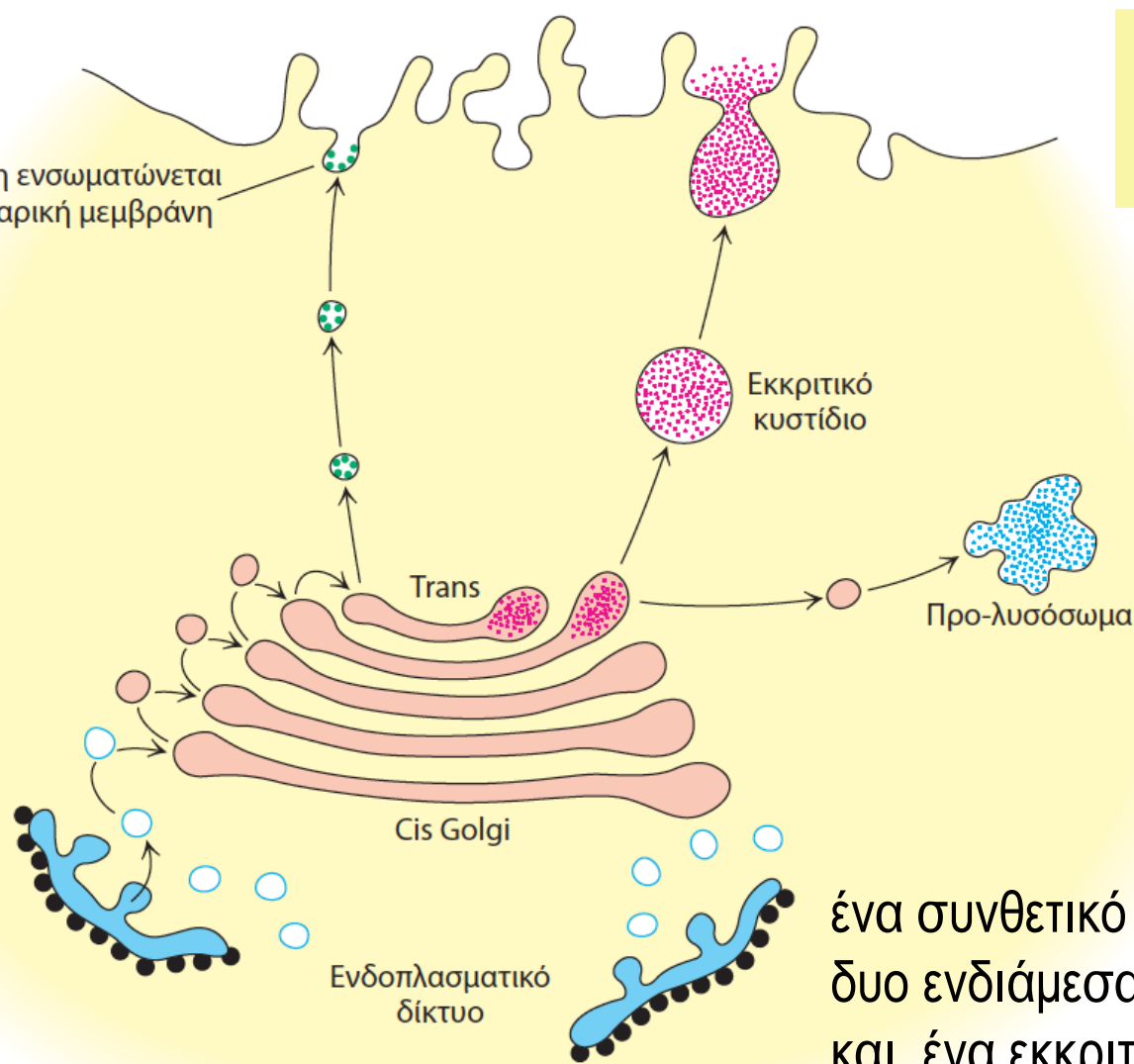


**Εικόνα 11.19 Νόσος Hurler.** Παλαιότερα ονομαζόταν λιποχονδροδυστροφία. Η νόσος Hurler είναι μια βλεννοπολυσακχαρίδωση με συμπτώματα που περιλαμβάνουν πλατιά ρουθούνια, χαμηλή ράχη της μύτης, παχιά χείλη και λοβία των αυτιών, και ακανόνιστα δόντια. Στη νόσο Hurler δεν μπορούν να αποικοδομηθούν οι γλυκοζαμινογλυκάνες. Η περίσσεια αυτών των μορίων αποθηκεύεται στους μαλακούς ιστούς των περιοχών του προσώπου, δίνοντας αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. [Ευγενική προσφορά National MPS Society, [www.mpssociety.org](http://www.mpssociety.org).]



# Σύμπλεγμα Golgi κέντρο γλυκοζυλιωσης και ταξινόμησης (κυττάρου) πρωτεϊνών

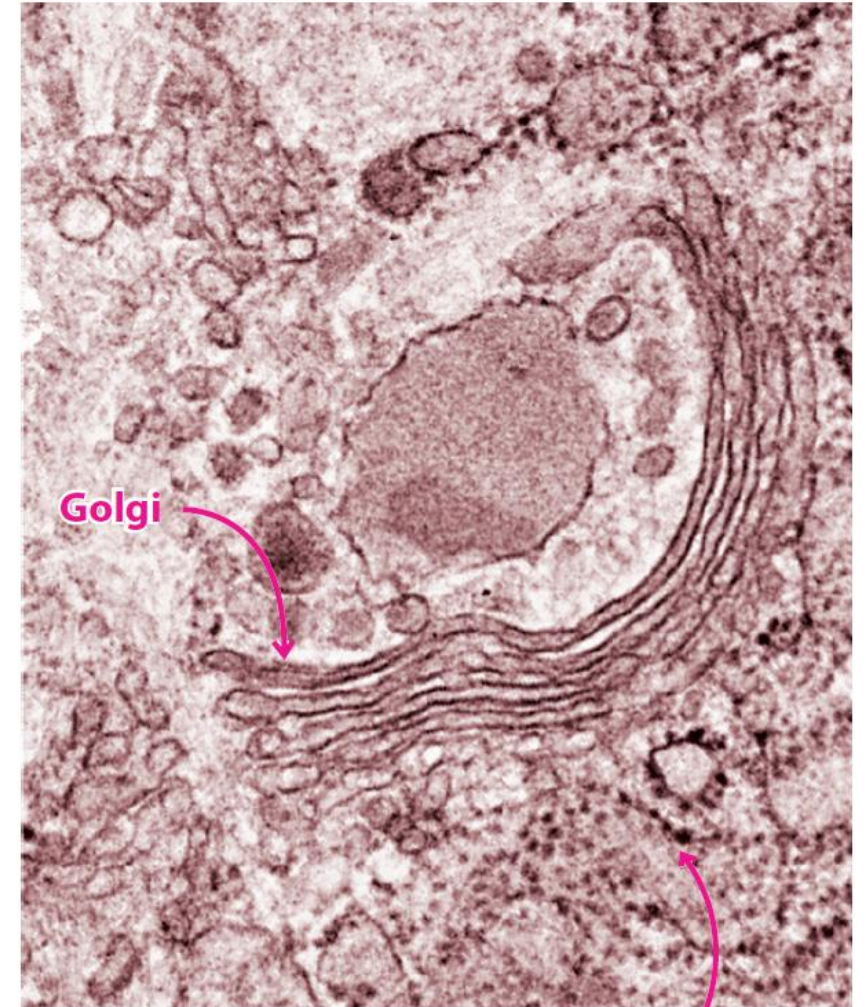
Η πρωτεΐνη ενσωματώνεται στην κυτταρική μεμβράνη



ένα συνθετικό (cis),  
δυο ενδιάμεσα  
και ένα εκκριτικό (trans)  
διαμερίσματα

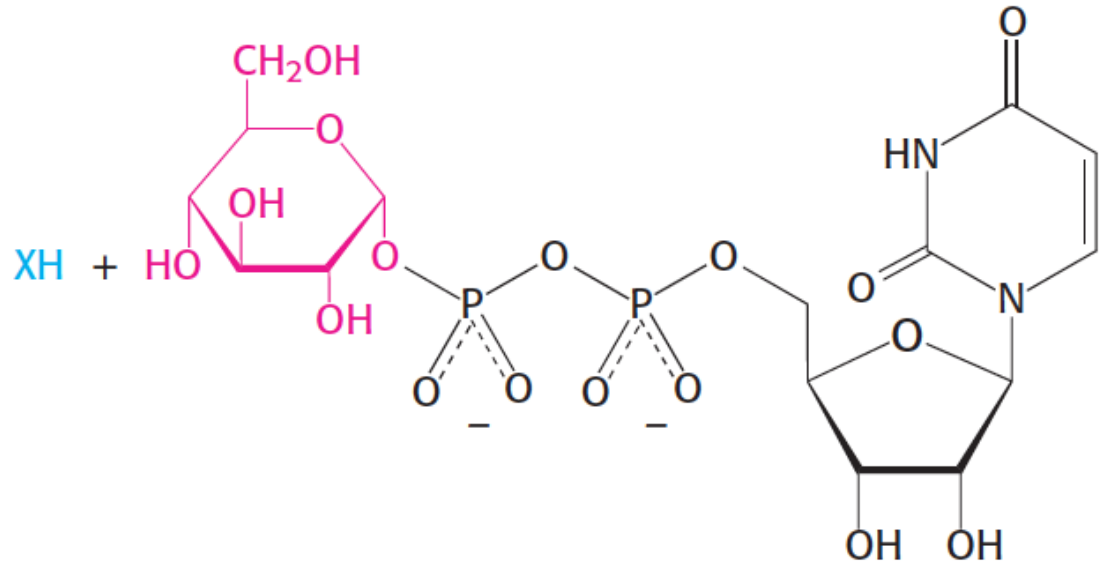
Ρόλοι:

- 1) Επεξεργασία πρωτεϊνών (προσθήκη υδατανθράκων, τροποποίηση)
- 2) Κέντρο ταξινόμησης (πού θα μεταφερθεί η κάθε πρωτεΐνη)

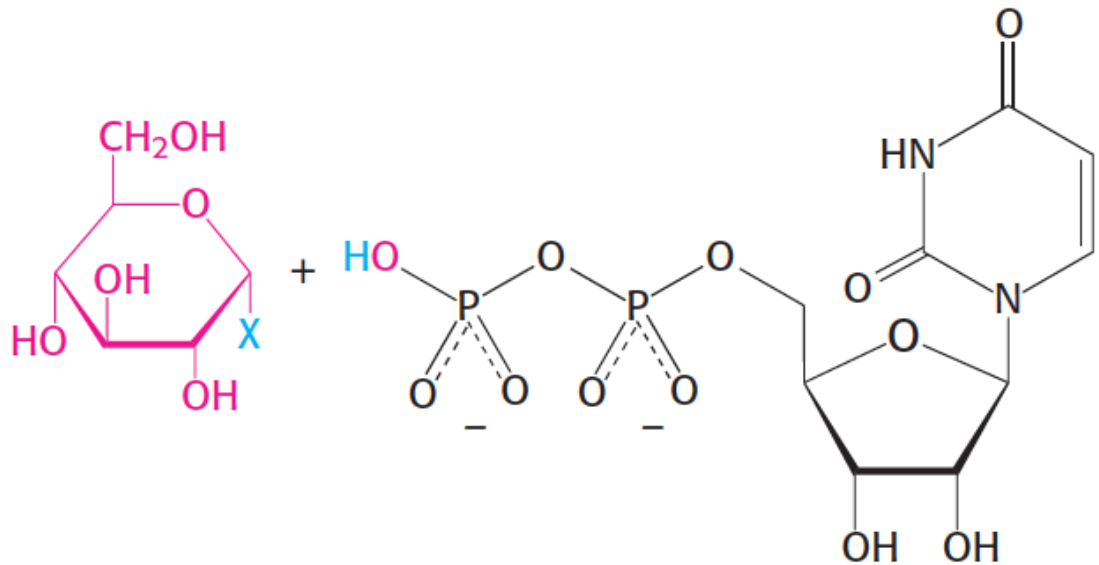


Ενδοπλασματικό δίκτυο

## Ειδικά ένζυμα είναι υπεύθυνα για την συγκρότηση των ολι/σακ/τών



UDP-γλυκόζη



UDP

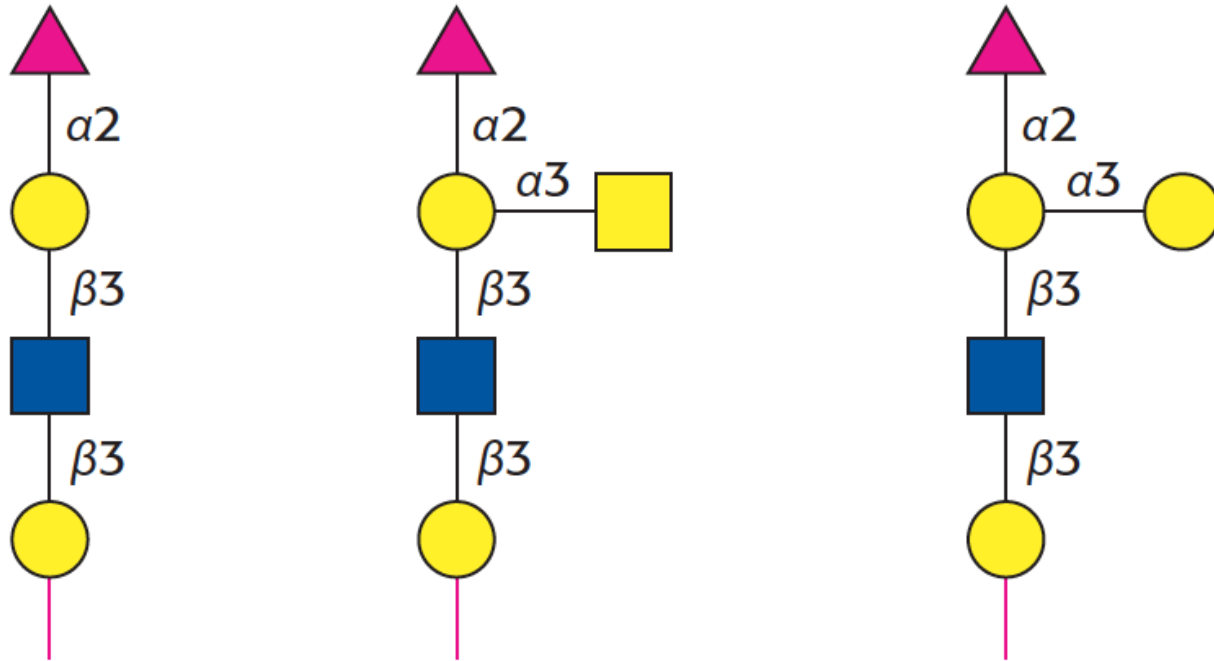
Κάθε ένζυμο σύνθεσης είναι ειδικό (αντίθετα με την σύνθεση πρωτεϊνών και DNA) επειδή κάθε αντίδραση είναι διαφορετικό

Το προστιθέμενο σάκχαρο έχει την μορφή ενός ενεργοποιημένου **νουκλεοτιδο-σακχάρου**

**Εικόνα 11.25** Γενική μορφή της αντίδρασης μιας γλυκοζυλομεταφοράς. Το σάκχαρο που πρόκειται να προστεθεί προέρχεται από ένα νουκλεοτιδισάκχαρο – στην περίπτωση αυτή, UDP-γλυκόζη. Ο δέκτης, που προσδιορίζεται σε αυτή την απεικόνιση με το X, μπορεί να είναι ένα από μια ποικιλία βιομορίων, η οποία περιλαμβάνει άλλους υδατάνθρακες ή πρωτεΐνες.

## Παράδειγμα ενζύμων σύνθεσης γλυκοζυμεταφορασών

Κοινός ολιγοσακχαρίτης αντιγόνο O (τερματισμός μετάφρασης παράγωγη ανενεργού γλυκοζυμεταφοράσης)



Αντιγόνο O

Αντιγόνο A

Αντιγόνο B

**Εικόνα 11.26** Δομές των ολιγοσακχαρικών αντιγόνων A, B και O. Οι δομές των υδατανθράκων που βλέπουμε αναπαριστούνται συμβολικά εφαρμόζοντας μια σύμβαση (βλ. τις συντομογραφίες στην Εικόνα 11.16) που χρησιμοποιείται ευρέως.

ειδικές γλυκοζυλο-μεταφοράσες προσθέτουν τον επιπλέον μονοσακχαρίτη στα γονίδια που κληρονομούνται από κάθε γονέα

Γιατί υπάρχουν διαφορετικοί τύποι αίματος;

Αντοχή σε παράσιτα (παθογόνοι οργανισμοί) τα οποία παρουσιάζουν στην μεμβράνη τους παρόμοια υδατανθρακικά αντιγόνα

# Λάθη στη γλυκοζυλίωση μπορούν να οδηγήσουν σε παθολογικές καταστάσεις

- ❑ Γλυκοζυλίωση: σημαντική στην επεξεργασία και την σταθερότητα πρωτεϊνών όπως η ερυθροποιητίνη
- ❑ Ολόκληρη οικογένεια σοβαρών κληρονομούμενων ανθρώπινων νοσημάτων: συγγενείς διαταραχές γλυκοζυλίωσης

## Σημασία της τοποθέτησης των πρωτεϊνών στην σωστή θέση

Παθολογικές καταστάσεις (βλεννολιπίδωση II)

σε περίπτωση που δεν τροποποιηθεί κατάλληλα η πρωτεΐνη δεν μεταφέρεται στο σωστό σημείο

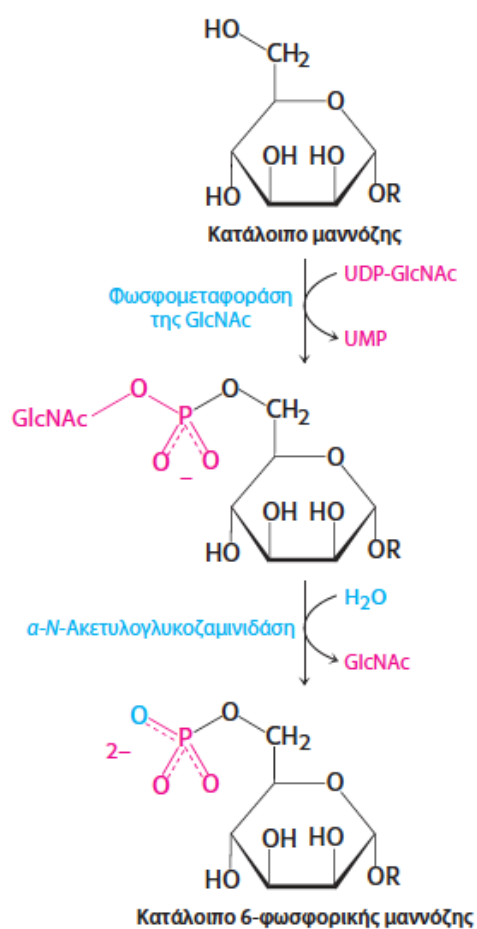
Τα λυσοσώματα περιέχουν άπεπτες

**γλυκοζαμινογλυκάνες** και είναι μεγάλα γιατί λείπουν **οκτώ** τουλάχιστον όξινες **υδρολάσες**

Αντίθετα τα παραπάνω **οκτώ ένζυμα** βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο αίμα και στα ούρα (δεν θα έπρεπε φυσιολογικά)

Αιτία έλλειψη **φωσφομεταφοράσης** με αποτέλεσμα ατροποποίητη **μαννόζη** στα παραπάνω **ένζυμα**

τοποθέτηση ενζύμων (βλεννολιπίδωση II) σε λάθος τόπο παθολογικά και ψυχολογικά προβλήματα



**ΕΙΚΟΝΑ 11.28** Σχηματισμός ενός δείκτη 6-φωσφορικής μαννόζης. Μια γλυκοπρωτεΐνη που προορίζεται για τα λυσοσώματα αποκτά στο διαμέρισμα cis της συσκευής Golgi έναν φωσφορικό δείκτη σε μια διεργασία δύο βημάτων. Πρώτον, η φωσφομεταφοράση της GlcNAc προσθέτει στην 6-OH μιας μαννόζης μια φωσφο-N-ακετυλογλυκοζαμίνη και στη συνέχεια μια N-ακετυλογλυκοζαμινιδάση αφαιρεί την ομάδα σακχάρου που είχε προστεθεί για να παραχθεί στον πυρήνα του ολιγοσακχαρίτη ένα κατάλοιπο 6-φωσφορικής μαννόζης.

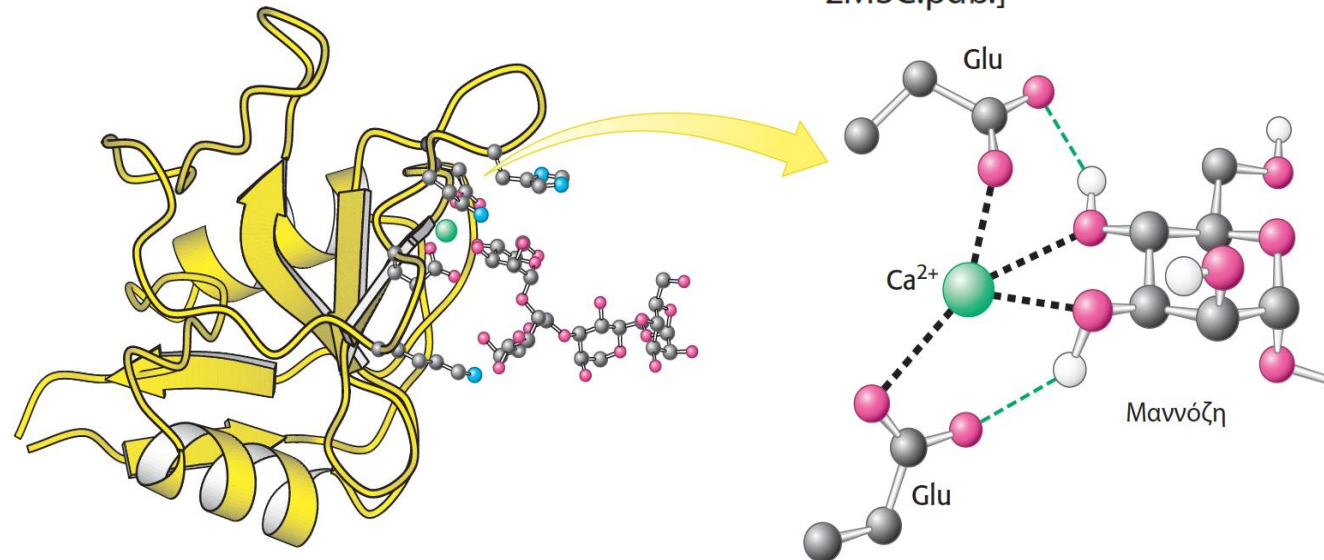
# Οι λεκτίνες είναι ειδικές πρωτεΐνες που δεσμεύουν υδατάνθρακες

- ❑ Πρωτεΐνες που προσδένουν γλυκάνες: Πρωτεΐνες που προσδένουν ειδικές δομές υδατανθράκων σε γειτονικές επιφάνειες κυττάρων
- ❑ Βρίσκονται σε όλους τους οργανισμούς
- ❑ Λεκτίνες: ειδική τάξη πρωτεϊνών που προσδένουν γλυκάνες
- ❑ Κύρια λειτουργία λεκτινών είναι να διευκολύνουν την επαφή των κυττάρων
- ❑ Μία λεκτίνη συνήθως έχει δύο ή περισσότερες περιοχές πρόσδεση για τις μονάδες των υδατανθράκων
- ❑ Οι λεκτίνες και οι υδατάνθρακες ενώνονται μέσω ορισμένων σχετικά ασθενών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων → κάθε αλληλεπίδραση είναι σχετικά ασθενής αλλά η συνισταμένη τους είναι ισχυρή.
- ❑ Οι λεκτίνες: διαφορετικές τάξεις με βάση τις αλληλουχίες των αμινοξέων και τις βιοχημικές ιδιότητές τους.

# Οι λεκτίνες είναι ειδικές πρωτεΐνες που δεσμεύουν υδατάνθρακες

- ❑ Μία μεγάλη τάξη λεκτινών: Τύπος C (χρειάζεται ασβέστιο)
- ❑ Ένα ιόν ασβεστίου δεσμευμένο στην πρωτεΐνη δρα ως γέφυρα μεταξύ πρωτεΐνης και σακχάρου.
- ❑ Επιλεκτίνες: μέλη της οικογένειας λεκτινών τύπου C.
- ❑ Επιλεκτίνες: προσδένουν τα κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος στις περιοχές της βλάβης κατά τη φλεγμονώδη αντίδραση
  
- ❑ Επιλεκτίνη L: παράγεται από τα έμβρυα όταν αυτά είναι έτοιμα να προσκολληθούν στο ενδομήτριο.
- ❑ Λεκτίνες L: ιδιαίτερα πλούσιες στους σπόρους των ψυχανθών φυτών, ακριβής ρόλος άγνωστος, μπορεί να λειτουργούν ως ισχυρά εντομοκτόνα.

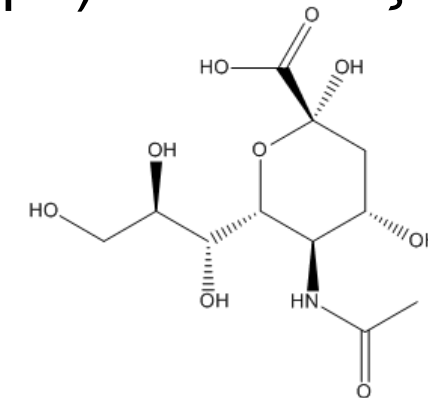
Εικόνα 11.29 Η δομή μιας δομικής περιοχής τύπου C για πρόσδεση υδατάνθρακα από μια ζωική λεκτίνη. Παρατηρήστε ότι ένα ιόν ασβεστίου προσδένει ένα κατάλοιπο μαννόζης στη λεκτίνη. Φαίνονται επιλεγμένες αλληλεπιδράσεις, ενώ μερικά άτομα υδρογόνου παραλείφθηκαν χάριν σαφήνειας. [Σχεδιασμένο από 2MSC.pdb.]



# πρωτεΐνες πρόσδεσης μεταξύ κύτταρων

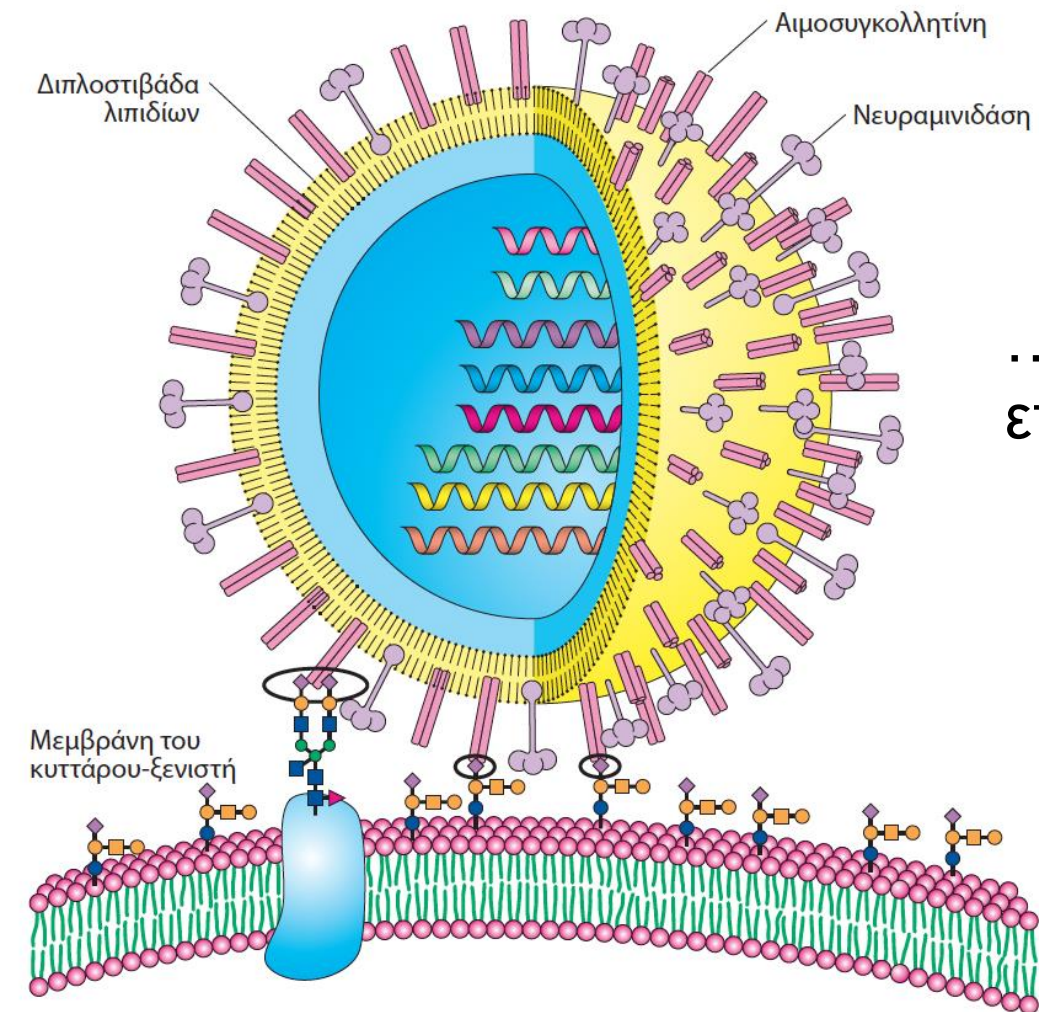
... και οι ιοί διαθέτουν πρωτεΐνες πρόσδεσης με τα κύτταρα (μηχανισμός μόλυνσης)

Η **αιμοσυγκολλητίνη** του ιού της γρίπης προσδένεται (ειδικά) στο (σάκχαρο) **σιαλικού οξέος**



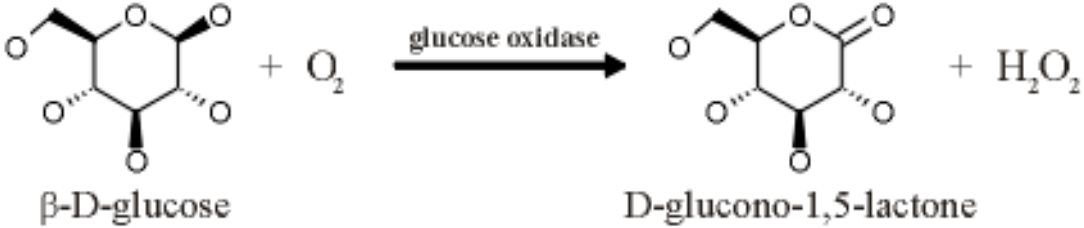
... που υπάρχει στις γλυκοπρωτεΐνες της κυτταρικής επιφάνειας και ξεκινά η διαδικασία της μόλυνσης

Η ειδίκευση στην πρόσδεση υδατανθράκων των ιικών αιμοσυγκολλητινών παίζει σημαντικό ρόλο στην ειδίκευση ως προς το βιολογικό είδος του μολυνόμενου ξενιστή και στην μετάδοση.

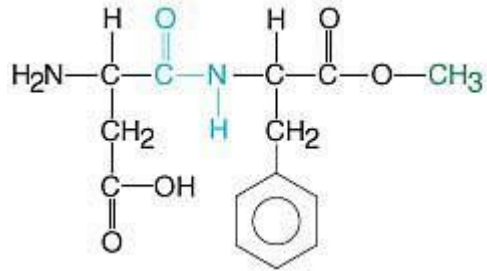




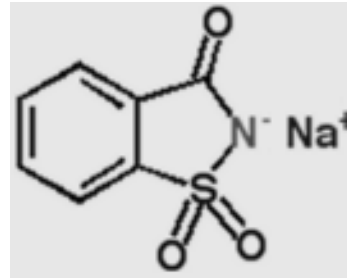
# Αντιδράσεις Υδατανθράκων

<p>1. Οξείδωση</p> $  \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{H-C-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + 2 \text{Cu}^{2+} + 5 \text{OH}^- \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{H-C-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + 2 \text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}  $	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Με αντιδραστήρια Benedict's, Tollen's, Felling's</li> <li>• Αλδονικά, Ουρονικά και Αλδαρικά οξέα</li> </ul>
 <p><math>\beta\text{-D-glucose} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{glucose oxidase}} \text{D-glucono-1,5-lactone} + \text{H}_2\text{O}_2</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ενζυμική οξείδωση</li> <li>• Εφαρμογές στην ανάλυση γλυκόζης στα τρόφιμα, αίμα</li> <li>• Βιοαισθητήρες</li> </ul>
<p>2. Αναγωγή</p> $  \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{Rayney Ni cat.}]{\text{H}_2, \text{Pressure,}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}  $ <p>D-φρουκτόζη                      D-γλυκικόλη (σορβικόλη)                      D-μαννικόλη</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Γλυκαντικές ύλες χαμηλής θερμιδικής αξίας</li> <li>• Χρήση από ασθενείς με διαβήτη</li> <li>• Δεν προκαλούν τερηδόνα</li> </ul>

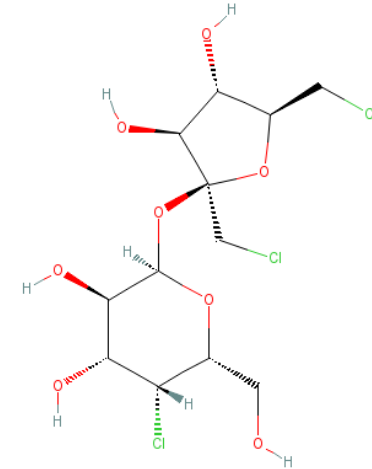
## Γλυκαντικά



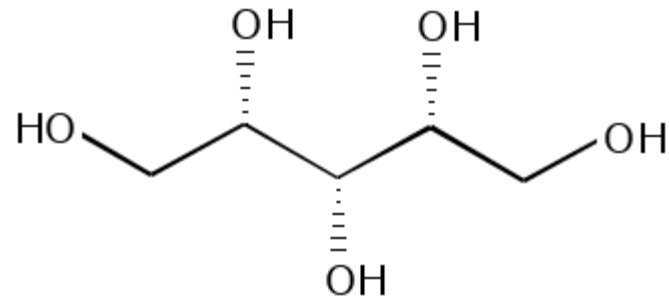
Ασπαρτάμη  
[E number](#) (additive code) E951  
Γλυκύτητα ζάχαρης x 180



Σακχαρίνη  
Γλυκύτητα  
ζάχαρης x 300-500



Σουκραλόζη  
Γλυκύτητα  
ζάχαρης x 500-600



Ξυλιτόλη  
Γλυκύτητα ζάχαρης x 1